ÜBER DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR DER LUTEO-POLYVANADATOPHOSPHORSÄUREN

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

UWE SKURNIA

aus Berlin

D 188

1965

Druck:

ERNST-REUTER-GESELLSCHAFT
der Förderer und Freunde der Freien Universität Berlin e.V.

DISSERTATIONS-DRUCKSTELLE

1 Berlin 33, Garystr. 45

ÜBER DARSTELLUNG, EIGENSCHAFTEN UND STRUKTUR DER LUTEO-POLYVANADATOPHOSPHORSÄUREN

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

UWE SKURNIA

aus Berlin

D 188

Eingereicht am 27. Juli 1964

Tag der mündlichen Prüfung: 16. November 1964

Tag der Promotion: 27. Feb. 1965

1. Berichter: Professor Dr. K.F. Jahr

2. Berichter: Professor Dr. W. Schulze

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 1960 bis Juni 1964 im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F. Jahr angefertigt.

Meinem hochverehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Karl Friedrich Jahr, möchte ich für die interessante Themenstellung und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit sowie für viele wertvolle Anregungen und Ratschläge herzlich danken.

Auch Herrn Dr. Joachim Fuchs danke ich für viele wertvolle Hinweise.

Inhaltsverzeichnis

Seite

I. Einleitung 1

II. Problemstellung 5

III. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen 8

1. 100 %ige Orthophosphorsäure 8
2. Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylester . . 11

IV. Umsetzung von Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylester mit Orthophosphorsäure in verschiedenen organischen Lösungsmitteln 12

1. Einführung 12
2. Apparatur, Darstellungsmethode und Analysenverfahren 13

a) Beschreibung der Apparatur 13
b) Versuchsdurchführung 15
c) Analysenverfahren 18

3. Reaktionen in Essigsäureäthylester 18
a) unter Ausschluß von Wasser 18
b) in Gegenwart von Wasser 25

4. Reaktionen in Dioxan 30
a) unter Ausschluß von Wasser 30
b) in Gegenwart von Wasser 32

5. Reaktionen in Eisessig 33
a) unter Ausschluß von Wasser 33
b) in Gegenwart von Wasser 37

6. Reaktion in wasserhaltigem Äthanol 38

V. Reaktion von Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylester mit Orthophosphorsäure in Wasser . 39

Seite

VI. Diskussion der Ergebnisse 42
1. Reaktionsmechanismus 42
2. Eigenschaften der Reaktionsprodukte 54

VII. Schlußfolgerungen auf die Struktur der "Luteovanadinsäurephosphorsäuren und -phosphate" sowie verwandter Verbindungen . . 65

VIII. Zusammenfassung 73

IX. Literaturverzeichnis 78

I. Einleitung

Orthophosphorsäure, H_3PO_4, neigt ebenso wie die dem hochpolymeren Vanadin(V)-oxidhydrat zugrunde liegende hypothetische Orthovanadin(V)-säure, H_3VO_4, zur Bildung von Kondensationsprodukten, sog. Isopolysäuren. Während die Kondensation der Orthophosphorsäure und ihrer Dissoziationsprodukte $H_2PO_4^-$ und HPO_4^{2-} nicht in wässriger Lösung, sondern nur durch Erhitzen der Schmelzen herbeigeführt werden kann, kondensiert die in Lösung intermediär auftretende H_3VO_4 von selbst zum hochkondensierten $V_2O_5 \cdot aq$.

In Abhängigkeit vom pH und der Vanadinkonzentration bestehen in Vanadat(V)-lösungen folgende Protonierungs- und Kondensationsgleichgewichte [1]:

$$VO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HVO_4^{2-}$$

$$2\ HVO_4^{2-} \rightleftharpoons V_2O_7^{4-} + H_2O$$

$$2\ V_2O_7^{4-} + 4\ H^+ \rightleftharpoons V_4O_{12}^{4-} + 2\ H_2O$$

$$5\ V_4O_{12}^{4-} + 8\ H^+ \rightleftharpoons 2\ V_{10}O_{28}^{6-} + 4\ H_2O$$

$$V_{10}O_{28}^{6-} + 6\ H^+ \rightleftharpoons H_6V_{10}O_{28}$$

$$H_6V_{10}O_{28} \rightleftharpoons 5\ V_2O_5 \cdot aq + x\ H_2O$$

$$V_2O_5 \cdot aq + 2\ H^+ \rightleftharpoons 2\ VO_2^+ + x\ H_2O$$

Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten beider Verbindungen hat mit dazu geführt, daß der Bildungsmechanismus und die Struktur der aus stärker sauren, reichlich phosphathaltigen Lösungen auskristallisierenden sog. "Luteovanadinsäurephosphorsäuren und -phosphate" noch nicht endgültig geklärt sind. Sie entstehen nach J.J.Berzelius [2],

W.Gibbs [3], A.Ditte [4], C.Friedheim [5] sowie A.Rosenheim und K.A.Yang [6] 1. aus verschieden konzentrierter Orthophosphorsäure und Vanadin(V)-oxid, 2. aus Phosphaten und Vanadaten bei Anwesenheit kleiner Mengen von Säure, 3. aus sauren Phosphaten und Vanadin(V)-oxid und 4. aus Vanadaten und Orthophosphorsäure, wenn beinahe auf Siedetemperatur erwärmt wird, bzw. die entstandene Lösung eingedampft wird. Aufgrund ihrer analytischen Zusammensetzung sind zwei Reihen von Salzen erkennbar, $Me_2O \cdot P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot aq$ und $Me_2O \cdot P_2O_5 \cdot 2\ V_2O_5 \cdot aq$ (Me=Alkalimetallionen), denen sich mit wenigen Ausnahmen sämtliche Luteosalze zuordnen lassen.

Die unter ähnlichen Bedingungen isolierte alkalifreie Verbindung $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot x\ H_2O$, bei der nach C.Friedheim [7] aufgrund des thermischen Abbaus 2 Wassermoleküle als Konstitutionswasser zu betrachten sind, wurde ausser einigen anderen Autoren besonders von A.Rosenheim [6] als freie Heteropolyvanadinsäure, nämlich als "zweibasige Vanadinsäure-Phosphorsäure", $H_2\left[PO_3(VO_3)\right] \cdot x\ H_2O$, angesehen. Diese und die hypothetische, nicht darstellbare, "einbasige 2-Vanadinsäure-Phosphorsäure", $H\left[PO_2(VO_3)_2\right] \cdot x\ H_2O$, sollten demnach die Grundkörper der beiden erwähnten Salzreihen bilden. Zur Struktur dieser Säuren, bzw. der Anionen, ist zu bemerken, daß ein Ersatz von einem oder zwei der dem Phosphor koordinierten Sauerstoffatome des Phosphatanions PO_4^{3-} durch VO_3^--Gruppen angenommen wurde.

Im Gegensatz zu dieser Auffassung betrachtete C.Friedheim[57] diese Verbindungen unter Berücksichtigung des amphoteren Verhaltens von Vanadin(V) als echte Salze, deren Bestand-

teile $[VO_2]^+$- Kationen und Phosphationen seien. Die oben erwähnte Verbindung $P_2O_5 \cdot V_2O_5 \cdot 2\ H_2O$ ließ sich somit als $[VO_2][H_2PO_4]$ charakterisieren, wogegen die beiden Salzreihen als Doppelsalze $Me[VO_2][HPO_4]$ und $Me[VO_2]_2[PO_4]$ interpretiert wurden.

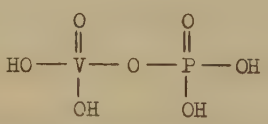
Die wenigen in neuerer Zeit durchgeführten Untersuchungen bestätigten im wesentlichen diese Auffassung. So konnten G.Jander, K.F.Jahr und H.Witzmann [8] aus stark sauren (pH<1), reichlich phosphathaltigen Lösungen, in denen nach Diffusionsmessungen monomolekulare Kationen, $[VO]^{3+}$ oder $[VO_2]^+$, existieren, das grünlichgelbe Salz $V_2O_5 \cdot P_2O_5$ isolieren. Die wasserfreie Verbindung wurde als Oxovanadin(V)-phosphat, $VOPO_4$, betrachtet. R.U.Russel, J.E.Salmon und H.R.Tietze [9] erhielten bei der Untersuchung des Phasendiagrammes des Systems V_2O_5-P_2O_5-H_2O bei 25° im Bereich von 5 - 65 % Phosphorpentoxid die beiden gelben, festen Phasen $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\ H_2O$ und $V_2O_5 \cdot 1{,}5\ P_2O_5 \cdot 6{,}5\ H_2O$ und diskutierten als mögliche Strukturen $VOPO_4 \cdot 3\ H_2O$, bzw. $[VO_2][H_2PO_4] \cdot 2\ H_2O$ und $[VO]_2[HPO_4]_3 \cdot 5\ H_2O$, bzw. $([VO_2][H_2PO_4])_2 \cdot H_3PO_4 \cdot 3\ H_2O$.

Wie die vorstehenden Ausführungen zeigen, besteht in neuerer Zeit eine weitgehende Übereinstimmung in den Ansichten über die Bindungsverhältnisse der Luteosalze. Die Vorstellungen stützen sich aber doch nur auf ein sehr begrenztes Untersuchungsmaterial, so daß die Anwendung weiterer und zwar möglichst verschiedenartiger Untersuchungsmethoden sowohl an den Lösungen als auch

an den Feststoffen notwendig erscheint, zumal auch andere Deutungen für die Bindungsverhältnisse zu erwägen sind.

So muß als Anregung für weitere Strukturbetrachtungen auch die 1962 von S.Ohashi und T.Matsumura [10] an $NaPO_3$-$NaVO_3$- Schmelzen gewonnene Schlußfolgerung betrachtet werden, nach der die erhaltenen gelben bis braunen Gläser (900°), bzw. gelben Kristalle (450 - 500°) in Analogie zu den von E.Thilo und L.Kolditz [11] untersuchten kondensierten Arsenatophosphaten aus kondensierten, z.T. kettenförmigen Vanadatophosphaten mit P-O-V-Bindungen aufgebaut sind.

Ein von G.B.Seifer und L.V.Tananaev [12] durch Lösen von Vanadin(V)-oxid in geschmolzener kristallisierter Phosphorsäure dargestellter goldgelber Festkörper der Zusammensetzung $VOPO_4 \cdot 2\,H_2O \cdot 0{,}1\,H_3PO_4$ wird gleichfalls als Kondensationsprodukt, nämlich als "Pyrovanadinphosphorsäure" mit der Struktur I betrachtet:



I

Die Berücksichtigung dieser an den Schmelzprodukten gewonnenen Erkenntnisse führt in Verbindung mit den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit in wasserfreien und wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln zu einer einfachen Deutung des Bildungsmechanismus und der Struktur

dieser als "Luteovanadinsäurephosphorsäuren und -phosphate" gekennzeichneten Verbindungen.

II. Problemstellung

Die Hydrolyse eines amphoteren Metallalkoxides läßt sich durch Einhalten geeigneter Reaktionsbedingungen in der Weise steuern, daß intermediär gebildete Ionen niedrigen Kondensationsgrades durch Salzbildung abgefangen werden können [13]. So erhielten J.Fuchs und K.F.Jahr [14] bei vorsichtiger Hydrolyse von Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylester in Gegenwart schwacher Anhydrobasen in organischen Lösungsmitteln kristallwasserfreie Isopolyvanadate, deren Base-Säure-Verhältnisse den in wässriger Lösung unter ähnlichen Bedingungen gefällten Salzen entsprachen. Durch einfache Analyse der kristallwasserfreien Hydrolyseprodukte, besonders in Verbindung mit der Bestimmung des bei der Hydrolyse verbrauchten Wassers, war somit eine genaue Ermittlung des Konstitutionswassergehaltes möglich.

Die unter den Bedingungen der Esterhydrolyse erfolgende Ausfällung k r i s t a l l w a s s e r f r e i e r Salze konnte A.Nebelung [15] durch Verseifung des oben erwähnten Vanadinsäureesters in Gegenwart von starken bis sehr starken Anhydrobasen (Alkalialkoxiden) und J.Fuchs, K.F.Jahr und G.Heller [16] durch Verseifung von Niob(V)-säurepentaäthylester bestätigen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist zunächst die Übertra-

gung der bei den vorstehenden Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse auf das Gebiet der Hydrolyse des Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylesters in Gegenwart von Säuren, im besonderen von Orthophosphorsäure; denn in gleicher Weise, wie die aus wässrigem Medium auskristallisierenden Isopolyvanadate neigen auch die in der Einleitung erwähnten "Luteovanadinsäurephosphorsäuren und -phosphate" dazu, neben Konstitutionswasser noch weiteres Kristallwasser einzubauen. Daher ließen sich bisher anhand der Analysenergebnisse keine befriedigenden Aussagen über die Struktur dieser Verbindungen treffen.

Für die bei der sauren Hydrolyse zu erwartenden Gleichgewichte läßt sich unter der Annahme der Koordinationszahl 4 für das Vanadin(V) das folgende Schema entwickeln, das zwar rein hypothetisch ist, aber durch die Einbeziehung aller bisher bekannten kationischen Teilchen des Vanadin(V) [17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] doch als sehr wahrscheinlich angesehen werden kann:

$$\left[V(H_2O)_4\right]^{5+} + H_2O \rightleftharpoons \left[VOH(H_2O)_3\right]^{4+} + H_3O^+ \quad (1)$$

$$\left[VOH(H_2O)_3\right]^{4+} + H_2O \rightleftharpoons \left[V(OH)_2(H_2O)_2\right]^{3+} + H_3O^+ \quad (2)$$

$$\left[V(OH)_2(H_2O)_2\right]^{3+} \xrightarrow{-3\ H_2O} \left[VO\right]^{3+}$$

$$\left[V(OH)_2(H_2O)_2\right]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons \left[V(OH)_3H_2O\right]^{2+} + H_3O^+ \quad (3)$$

$$\left[V(OH)_3H_2O\right]^{2+} + H_2O \rightleftharpoons \left[V(OH)_4\right]^{+} + H_3O^+ \quad (4)$$

$$\left[V(OH)_4\right]^{+} \xrightarrow{-2\ H_2O} \left[VO_2\right]^{+}$$

$$\left[V(OH)_4\right]^{+} + H_2O \rightleftharpoons VO(OH)_3 + H_3O^+ \quad (5)$$

Das durch Hydrolyse des Esters primär gebildete $VO(OH)_3$, bzw. H_3VO_4 ist demgemäß über die Protonierungsreaktionen (5)→(1) leicht in die entsprechenden Kationen verschiedenen Protonierungsgrades überführbar. Sollte nun Orthophosphorsäure zur Salzbildung mit Vanadin(V)-kationen befähigt sein, so läßt sich erwarten, daß unter den Bedingungen der Esterhydrolyse die jeweils existenten Kationen in Form von kristallwasserfreien Salzen abgefangen werden.

Dem Wasser kommt bei dieser sauren Hydrolyse eine zweifache Funktion zu. Zunächst ist es zur hydrolytischen Aufspaltung der V-O-R-Bindungen des Alkoxides in Form eines wahrscheinlich nukleophilen Angriffes erforderlich [24]:

(6a)

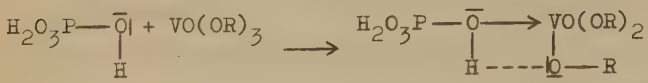
Anschließend erfolgt durch Umordnung der Elektronen in dem durch Wasserstoffbrückenbindung stabilisierten Zwischenprodukt die Freisetzung eines Alkoholmoleküls:

(6b)

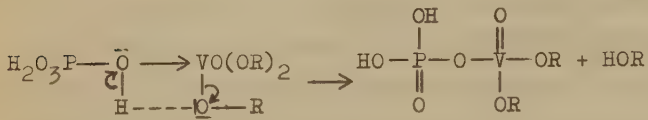
Bei Fortführung dieser Reaktion wird schließlich die freie Orthovanadin(V)-säure gebildet. Außerdem fungiert das Wasser in den einzelnen Protonierungsreaktionen als Protonenakzeptor.

Bei Abwesenheit von Wasser kann die Phosphorsäure möglicherweise die Rolle des H_2O in Gleichung (6) übernehmen. Dann müssen Kondensationsprodukte entstehen, die

als alkylsubstituierte Heteropolysäuren aufzufassen sind:



(7a)



(7b)

Aus den dargelegten Vorstellungen, die als Arbeitshypothese gelten mögen, ist ersichtlich, daß durch die Umsetzung des Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylesters mit Orthophosphorsäure in wasserfreien und wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln Einblicke in die diskutierten Reaktionsmechanismen zu erwarten sind.

Es soll versucht werden, diese Ergebnisse zur Klärung des Bildungsmechanismus und der Struktur der aus wässriger Lösung auskristallisierenden "Luteovanadinsäurephosphorsäuren" heranzuziehen.

III. Darstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

1. 100 %ige Orthophosphorsäure

Die Darstellung von reiner, kristallisierter 100 %iger Orthophosphorsäure wird durch die Bildung von Diphosphorsäure erschwert, die in jedem Falle beim Eindampfen von 85 %iger H_3PO_4 im Hochvakuum erfolgt.

Reine, diphosphorsäurefreie Orthophosphorsäure wurde jedoch von A.Simon und G.Schulze [25] sowie von G.Weber und G.B.King [26] erhalten, indem die beim Vakuumeindampfen

gewonnene 98 - 100 %ige Säure durch Ausfrieren weiter gereinigt wurde.

Dazu wird die hochkonzentrierte Säure in das Frittengefäß A der Kristallisationsapparatur (Abb.1) gebracht.

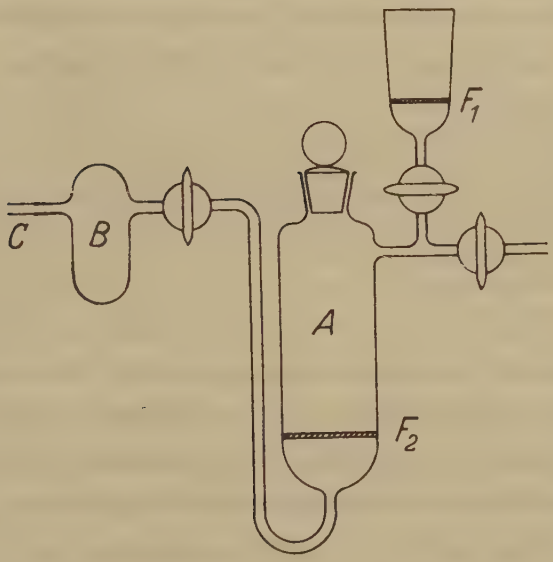


Abb.1

Durch starkes Abkühlen des unteren Abschnittes von A mit CO_2-Alkohol entstehen zunächst Kristallkeime. Die Apparatur wird dann sofort in einen Thermostaten gehängt, der eine Temperatur von 38° hat. (Der Schmelzpunkt der H_3PO_4 wird unterschiedlich mit 38 - 42° angegeben). Beim allmählichen Senken der Temperatur, wobei 35° nicht unterschritten werden, erstarrt die Säure

innerhalb von zwei Tagen größtenteils zu einem lockeren Kristallgeflecht. Der flüssig gebliebene Anteil, der fast sämtliche Diphosphorsäure enthält, wird durch Anlegen eines Vakuums bei C durch die Fritte F_2 in das Gefäß B abgesaugt, wobei durch die mit Bimsstein und P_2O_5 gefüllte Fritte F_1 trockene Luft nachströmen kann. Die Trennung der Kristalle von der Flüssigkeit wird durch das eigenartige Verhalten der H_3PO_4-Kristalle, vom flüssigen Rückstand nicht benetzt zu werden, sehr erleichtert. Dieser Kristallisationsvorgang wird bei 38,5° wiederholt. Es resultiert eine mindestens 99,6 %ige Säure, die bei Zimmertemperatur in trockener Atmosphäre beliebig lange beständig ist. Sie ist, wie E.Thilo und R.Sauer [27] papierchromatographisch nachgewiesen haben, frei von Spuren jeglicher Art kondensierter Säure, wenn man die Kristallisation abbricht, nachdem etwa die Hälfte der angewandten Menge H_3PO_4 fest geworden ist und die von der Restschmelze kaum benetzbaren H_3PO_4-Kristalle in einem trockenen Luftstrom scharf abgesaugt werden.

Diese Darstellungsmethode ließ sich nun vereinfachen, indem von kristallisierter Orthophosphorsäure [+] ausgegangen wurde; der H_3PO_4-Gehalt betrug aufgrund einer gravimetrischen PO_4-Bestimmung 99,65 %. Diese Säure wurde zunächst bei 60° im Trockenschrank unter Feuchtigkeitsausschluß geschmolzen und in das Kristallisiergefäß (Abb. 1)

[+] Firma Riedel de Haën, Zusammensetzung nach Angabe der Firma: 99 % H_3PO_4, 0,001 Fe, 0,001 Pb, Rest H_2O

gefüllt. Nachdem innerhalb von 24 Std. bei 37 - 38° (Thermostat) ungefähr die Hälfte der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge erstarrt war, wurde abfiltriert und 1/4 Stunde lang getrocknete Luft durchgesaugt. Dieser Vorgang (24-stündiges Schmelzen bei 60° und Auskristallisieren bei 38,5°) wurde noch einmal wiederholt, wobei ebenfalls nur die Hälfte der geschmolzenen Orthophosphorsäure zur Kristallisation gebracht wurde.

Die unter diesen Bedingungen gewonnene diphosphorsäurefreie, 100 %ige Orthophosphorsäure ließ sich, durch Zugabe der entsprechenden wasserfreien organischen Lösungsmittel in das Gefäß A, leicht unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit lösen.

Daneben wurde für einige Versuche auch direkt die käufliche kristallisierte Orthophosphorsäure (siehe oben) nach achttägigem Trocknen im Exsikkator über konz. Schwefelsäure verwendet; der gravimetrisch ermittelte H_3PO_4-Gehalt betrug 99,85 %. Der Gehalt an Diphosphorsäure wurde nach der von A.Simon und G.Schulze [25] beschriebenen Methode zum Nachweis kleiner Mengen $H_4P_2O_7$ neben H_3PO_4 mit $ZnSO_4$ in essigsaurer Lösung zu <0,1 % gefunden.

2. Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylester

Der Ester wurde nach W.Prandtl und L.Hess [28] durch 4-stündiges Rückflußkochen von ca. 50 g Vanadin(V)-oxid (p.a., Firma Merck) mit 1000 g wasserfreiem tert.-Butanol, schnelles Abfiltrieren vom nicht umgesetzten V_2O_5 durch

ein Faltenfilter und Abdestillieren des überschüssigen tert.-Butanols als schwach gelb gefärbter, kristallisierter Rückstand erhalten. Eine anschließende Reinigung durch Vakuumdestillation führte zu farblosen Kristallen (Kp.= 112° bei 12 mm Hg; F = 46°). Der Ester ist in den gewöhnlichen wasserfreien organischen Lösungsmitteln unter Bildung farbloser Lösungen sehr leicht löslich.

IV. Umsetzung von Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylester mit Orthophosphorsäure in verschiedenen organischen Lösungsmitteln

1. Einführung

Die Auswahl der als Reaktionsmedium eingesetzten organischen Lösungsmittel kann nicht nur nach theoretischen Erwägungen getroffen werden. Es sind dabei viele praktische Gesichtspunkte zu beachten, wie z.B. das Lösungsvermögen gegenüber Phosphorsäure, das Lösungsverhalten gegenüber den Reaktionsprodukten und die Beständigkeit gegenüber dem stark oxydierenden Vanadin(V).

Orthophosphorsäure ist in einer ganzen Reihe organischer Lösungsmittel [29], unter anderen besonders in Äthanol, Aceton, Methyläthylketon, Essigester, Malonester, Dioxan, Äther, Tetrahydrofuran und Eisessig, sehr leicht löslich.

Somit stehen Lösungsmittel recht unterschiedlichen Charakters (Dielektrizitätskonstante, Autoprotolysenkonstante usw.) zur Verfügung, wodurch das Reaktionsmedium weitgehend variiert werden kann. Es muß nämlich durchaus in

Betracht gezogen werden, daß durch die richtige Wahl des Lösungsmittels, in diesem Falle eines sauren Lösungsmittels (z.B. Eisessig), die in Wasser schwach basischen Eigenschaften der Vanadin(V)-kationen verstärkt werden können. Für andere Reaktionen hingegen können die Größe der Dielektrizitätskonstante oder die Wasserähnlichkeit des Lösungsmittels entscheidend sein.

Als organische Lösungsmittel wurden Essigester, Dioxan, Eisessig und Äthanol verwendet.

2. Apparatur, Darstellungsmethode und Analysenverfahren

a) Beschreibung der Apparatur

Für die Ausführung der Umsetzung des Orthovanadinsäureesters mit Orthophosphorsäure unter wasserfreien Bedingungen erwies sich die von K.F.Jahr und J.Fuchs [30] für die Wasserbestimmung in organischen Lösungsmitteln entwickelte Apparatur als besonders geeignet. Die aufgrund präparativer Erfordernisse geringfügig abgeänderte Apparatur zeigt Abb. 2.

Das mit einem Kugelschliff und einer Fritte F_2(G4) versehene Reaktionsgefäß R und der mit diesem über den leicht beweglichen Kugelschliff verbundene Vorstoß St bilden das Kernstück der Apparatur. Aus der Vorratsflasche V_1 (200 ml) läßt sich über den Dreiweghahn H_2 durch Druckfiltration (zur Abtrennung geringfügiger Verunreinigungen) die erforderliche Menge einer Lösung des wasserfreien Esters in dem

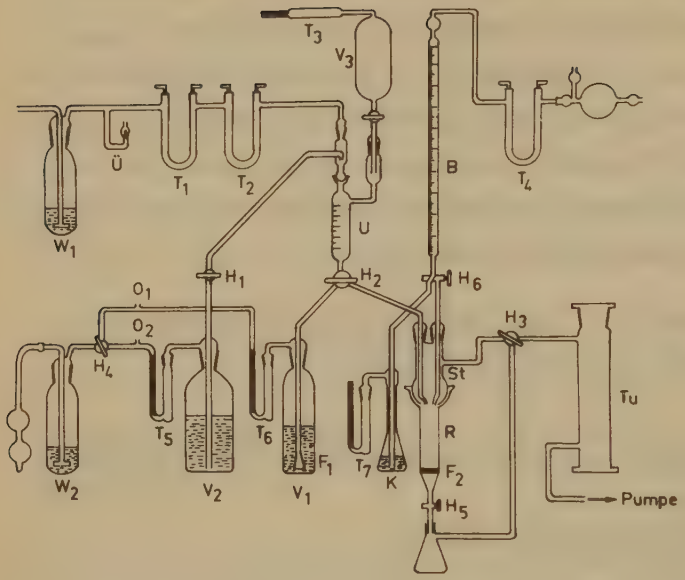


Abb.2

entsprechenden organischen Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß überführen. Eine kontrollierte Zugabe der in dem Meßkolben K befindlichen, in wasserfreiem organischen Lösungsmittel gelösten 100 %igen H_3PO_4 erfolgt durch Ansaugen einer bestimmten Menge in die Bürette B und Einfließenlassen in das Reaktionsgefäß. Zum Waschen des auf der Filterplatte F_2(G4) abfiltrierten Fällungsproduktes wird eine Waschflüssigkeit aus dem Vorratsgefäß V_2 oder, falls eine zweite erforderlich, aus dem Gefäß V_3 über H_2 in das Reaktionsgefäß geleitet. Über den Durchgangshahn H_2 kann ferner ein Luftstrom durch das Gefäß gesaugt werden, der zuvor die Trockenvorlagen W_1, T_1 und T_2 passiert

hat. Die Waschflaschen W_1 und W_2 sind mit konz. Schwefelsäure, die Trockenrohre T und der Trockenturm Tu im allgemeinen mit Magnesiumperchlorat beschickt. Bei Verwendung von Lösungsmitteln, in denen Magnesiumperchlorat löslich ist, wurde dieses in den mit den Lösungsmitteldämpfen in Verbindung stehenden Trockenrohren durch andere gleichwertige Trockenmittel ersetzt. Ein Ventil Ü sorgt für den Ausgleich der bei den einzelnen Operationen auftretenden Druckunterschiede.

Die getrennte Zuführung des Esters und der Orthophosphorsäure war erforderlich, weil sich sofort beim Zusammengießen der Lösungen der beiden Reaktionspartner, trotz sorgfältigstem Ausschluß von Wasser, gelbe Niederschläge bildeten. Auf diese Weise ließ sich außerdem die Reihenfolge der Zugabe beider Reaktionspartner variieren. In den untersuchten Fällen wurde jedoch festgestellt, daß beim Eintropfen der H_3PO_4-Lösung in die vorgelegte Esterlösung und bei der umgekehrten Zugabe die gleichen Produkte gebildet werden, so daß das Reaktionsgeschehen durch die Reihenfolge der Zugabe nicht unterschiedlich beeinflußt wird.

b) Versuchsdurchführung

Die Ausfällung und Reinigung der Reaktionsprodukte wurde im einzelnen folgendermaßen durchgeführt:

Ein bei 150° getrocknetes und im Exsikkator über P_2O_5 aufbewahrtes Reaktionsgefäß wurde an den Vorstoß St angesetzt, und nach entsprechender Einstellung der Hähne H_2

und H_3 mit einer Saugpumpe ein durch W_1, T_1 und T_2 getrockneter Luftstrom durch die Apparatur gesaugt (10 Minuten). Nach Umstellen des Hahnes H_2 wurde bei geöffnetem Hahn H_4 und verschlossener Öffnung O_1 mit Hilfe eines Handgebläses die erforderliche Menge der Esterlösung aus dem Vorratsgefäß V_1 in das kalibrierte Gefäß U gedrückt, abgemessen und nach Umstellen von H_2 in das Reaktionsgefäß abgelassen. Anhaftende Reste der Esterlösung wurden mit dem als Waschflüssigkeit dienenden organischen Lösungsmittel abgespült, das nach Betätigen der Hähne H_1 und H_4 und Verschließen der Öffnung O_2 aus V_2 in das Gefäß U gedrückt wurde. Auf diese Weise konnte, falls erforderlich, eine weitere Zugabe des organischen Lösungsmittels zur Verdünnung des Reaktionsmediums erfolgen; denn als Waschflüssigkeit und Reaktionsmedium wurde immer dasselbe Lösungsmittel verwendet.

Durch Ansaugen mit einem Peleusball wurde die bis zum Hahn kalibrierte Bürette mit der im Kolben K befindlichen H_3PO_4-Lösung gefüllt. Die abgemessene Lösung ließ sich nun durch Verstellen des doppelt durchbohrten Hahnes H_6 tropfenweise oder im Strahl unter Schütteln des Reaktionsgefäßes in dieses einlassen. Nach etwa vier Minuten wurden die letzten Reste der Lösung, die sich durch Nachlaufen in der Bürettenspitze gesammelt hatte, durch leichtes Zusammendrücken des Peleusballes in das Reaktionsgefäß eingedrückt,und der Bürettenhahn wurde verschlossen.

Die Fällungsprodukte, die sich im allgemeinen sofort bil-

deten, wurden nach 15 - 30 Minuten langem Stehen von der überstehenden Lösung nach Einstellen der Hähne H_5 und H_3 durch Absaugen getrennt. Gewaschen wurden die Niederschläge durch Einfüllen von Waschflüssigkeit (aus V_2 oder V_3) in das Gefäß U und Ablassen in das Reaktionsgefäß, wobei dessen Wandungen durch Drehen des Gefäßes um den Kugelschliff abgespült werden konnten. Zur völligen Entfernung der an den Niederschlägen noch anhaftenden Ausgangsstoffe wurde mindestens dreimal mit 5 ml Waschflüssigkeit gewaschen. Durch Bewegen eines an Stelle der Bürette eingeführten Glasstabes, der bis auf den Filterboden F_2 herunterreichte und durch eine Gummimanschette mit dem in den Schliff eingepaßten Kern beweglich und luftdicht verbunden war, ließ sich eine feine Verteilung der zusammenhängenden Niederschlagsmengen und ein intensives Durchmischen erreichen. Anschließend wurde, je nach Stabilität der Produkte 15 bis 45 Minuten lang, ein trockener Luftstrom über das Fällungsprodukt geleitet. Nach Abstellen der Saugpumpe und Druckausgleich über den Trockenturm Tu wurde das Reaktionsgefäß abgenommen und durch ein neues trockenes ersetzt. Die Fällungsprodukte wurden in Wägegläschen überführt und, falls es erforderlich und möglich war, weiter getrocknet.

Die trockenen Produkte waren nicht unbegrenzt beständig; dies ließ sich an der frühestens nach ca. 10 Stunden auftretenden Grünfärbung der sonst gelben Stoffe erkennen, die durch Oxydation vorwiegend organischer, an der Substanz adsorbierter Bestandteile durch das Vanadin(V) be-

dingt ist. Über eine ähnliche Unbeständigkeit der Acridiniumdekavanadate wurde bereits von J.Fuchs [31] berichtet. Deshalb mußten die Analysen sofort nach dem Trocknen ausgeführt werden.

c) Analysenverfahren

Die Vanadin(V)-bestimmung erfolgte nach dem Lösen der genau abgewogenen Substanzmengen in schwefelsaurer Lösung durch Titration mit Eisen(II)-salzlösung unter Verwendung von Natrium-N-methyldiphenylamin-p-sulfonat als Redoxindikator [32] mit einem Fehler von ± 0,3 %. Zur Überprüfung, ob eine Reduktion des Vanadin(V) stattgefunden hatte, wurde in einigen Fällen die Titration erst im Anschluß an eine vorherige Oxydation des etwa gebildeten Vanadin(IV) durch 3/4-stündiges Kochen der Lösung in Gegenwart von 0,5 - 1 g Kaliumperoxodisulfat vorgenommen.

Der Phosphatgehalt wurde gravimetrisch nach Lösen der Proben in 50 ml Wasser, Ansäuern mit 1 ml konz. Salzsäure und Reduktion durch Zusatz von 0,5 - 1 g Zitronensäure gemäß der bei H.Lux [33] angegebenen Vorschrift bestimmt; die Wägeform war $Mg_2P_2O_7$. Der Fehler von Testbestimmungen in Gegenwart von VO_4^{3-} betrug ± 0,3 %.

3. Reaktionen in Essigsäureäthylester

a) unter Ausschluß von Wasser

Bei Essigsäureäthylester sind alle Voraussetzungen, die mit der Verwendung als Lösungsmittel für die beabsichtig-

ten Versuche verbunden sind, recht gut erfüllt.

Die leichte Löslichkeit der Phosphorsäure (z.B. lösen sich 31 g H_3PO_4 leicht mit großer Lösungsgeschwindigkeit in 250 ml) sowie des Vanadinsäureesters und die Unlöslichkeit der Reaktionsprodukte in diesem Lösungsmittel ermöglichten eine einwandfreie Abtrennung und Reinigung der Fällungsprodukte. Entscheidend für die Deutung der Versuche ist weiterhin, wie aus der Problemstellung hervorgeht, die Gewährleistung, daß ein absolut wasserfreies Reaktionsmedium vorliegt. Diese Bedingung ist für den Essigester durch die Anwendung eines einfachen Trocknungsverfahrens und die analytische Kontrolle des Wassergehaltes nach dem Karl-Fischer-Verfahren erfüllt.

Die Reinigung des Essigesters erfolgte durch aufeinanderfolgendes Schütteln des käuflichen Produktes (chemisch rein, Firma Riedel de Haën) mit wässriger Na_2CO_3-Lösung, Wasser, wässriger $CaCl_2$-Lösung und Wasser, 7-tägiges Vortrocknen über $CaCl_2$ und Abdestillieren. Das noch geringfügig wasserhaltige Lösungsmittel (ca. 0,5 %) wurde durch anschließende chromatographische Trocknung nach G.Wohlleben [34] wasserfrei erhalten. Dazu wurde der Essigester über eine mit Tropftrichter und Auffanggefäß versehene und mit 125 g Aluminiumoxid (Woelm, Aktivitätsstufe I) gefüllte Chromatographiesäule (Abb. 3, Ø 30 mm, Länge 50 cm) geschickt, wobei mit $Mg(ClO_4)_2$ gefüllte Trockenrohre für den Ausschluß von Luftfeuchtigkeit sorgten. Ohne Vorlauf betrug der Wassergehalt der ersten Fraktion von 750 ml 0,004 % (bei 3 Versuchsdurch-

führungen 0,004; 0,004 und 0,002 %).

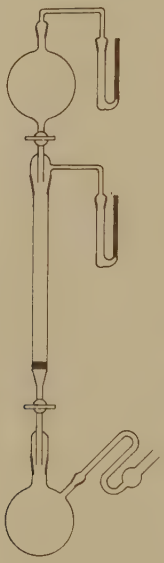


Abb.3

Der Wassergehalt wurde nach dem Karl-Fischer-Verfahren [35] mit elektrometrischer Endpunktanzeige (Dead-Stop-Methode) in der beschriebenen Apparatur (Abb.4) bestimmt. Die mit einem Vorratsgefäß V_1 verbundene Bürette V, die ein mit $Mg(ClO_4)_2$ gefülltes Trockenrohr T_1 trägt, wird über die Öffnung Ö mit der Reagenzlösung gefüllt und in den Schliff S_1 des Reaktionsgefäßes R eingesetzt. Durch die Schliffe S_2 und S_3 werden zwei in Glas eingeschmolzene Pt-Elektroden eingeführt. Der Schliff S_4 dient zum Einfüllen der Versuchslösungen und trägt während der Bestimmung ein mit $Mg(ClO_4)_2$ gefülltes Trockenrohr T_2. Gerührt wird mit einem Magnetrührer (St Rührstäbchen, M Motor). Der Reaktions-

verlauf wurde mit einem Potentiometer (Firma Knick, Präzisions-pH-Meter pH 35) verfolgt.

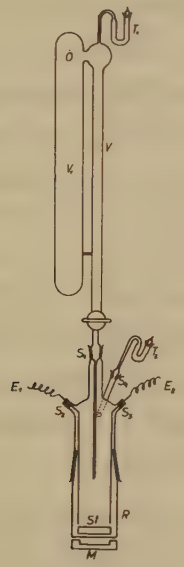


Abb.4

Nach der Faktorbestimmung der Reagenzlösung mit wasserhaltigem Methanol wurde der Wassergehalt des Essigesters (5 ml) in Gegenwart von 20 ml wasserfreiem Methanol ermittelt. In gleicher Weise wurde der Wassergehalt der bei den folgenden Versuchen verwendeten Lösungen von Orthophosphorsäure in Essigester überprüft; dies ermöglichte eine weitere Kontrolle der Wasserfreiheit der Orthophosphorsäure und der beim Auflösen eingeschleppten Wasserspuren.

Demnach wurde beim Herstellen einer Lösung von 31 g H_3PO_4

(gereinigt mittels der Kristallisationsmethode) in 250 ml Essigester der Wassergehalt von ursprünglich 0,002 auf 0,008 %, bei einer weiteren Lösung von 23,4 g H_3PO_4 (getrocknet über konz. Schwefelsäure) in 180 ml Essigester von 0,004 auf 0,005 % erhöht. Folglich sind die zur Reaktion kommenden Lösungen von Orthophosphorsäure in Essigester, ebenso wie auch die von wasserfreiem Vanadinsäureester in Essigester als völlig wasserfrei (<0,01 %) anzusehen.

Die in der Tabelle 1 zusammengefaßten Versuche wurden in der beschriebenen Apparatur (Seite 14) durchgeführt, indem 5 ml einer Lösung von Vanadinsäureester in Essigester, die 570 mg R_3VO_4 enthielten, tropfenweise unter Schütteln in eine im Reaktionsgefäß befindliche Lösung von Orthophosphorsäure in Essigester gegeben wurden. Das Volumen der jeweils vorgelegten H_3PO_4-Lösungen (verwendet wurden wahlweise die beiden auf Seite 21/22 erwähnten Lösungen) wurde so gewählt, daß die beiden Komponenten in den gewünschten Molverhältnissen (Spalte 2) vorlagen. Beim Eintropfen der ersten Tropfen der farblosen Esterlösung in die farblose H_3PO_4-Lösung erfolgte augenblicklich unter Rotfärbung an der Eintropfstelle die Abscheidung eines leuchtend gelben Niederschlages, dessen Menge sich bei weiterer Zugabe der Phosphorsäure laufend vermehrte, bis das Molverhältnis 1 bis 2 H_3PO_4: 1 R_3VO_4 erreicht war. Nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten wurde abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Essigester intensiv gewaschen und 30 - 60 Minuten lang durch Überleiten eines trockenen Luftstromes getrocknet.

Reaktionsbedingungen		Reaktionsprodukte		
Nr	Molverhältnis $R_3VO_4 : H_3PO_4$	V(V) %	P %	Atomverhältnis V : P
1	1 : 1	18,78 18,82 18,80	12,99 12,91 12,95	1 : 1,133
2	1 : 2	18,88 19,02 18,95	15,13 15,11 15,12	1 : 1,313
3	1 : 2	18,20 18,28 18,24	14,57 14,55 14,56	1 : 1,313
4	1 : 4	18,17 18,08+ 18,125	14,72 14,84 14,78	1 : 1,341
5	1 : 4	19,32+ 19,32+ 19,32	15,86 15,76 15,81	1 : 1,346
6	1 : 4	17,45 17,51 17,48	14,26 14,24 14,25	1 : 1,341

+nach vorgeschalteter Oxydation mit $K_2S_2O_8$

Tabelle 1

Es resultierten sehr trockene, unverändert gelb gefärbte Produkte, die sich bei Zutritt von Luftfeuchtigkeit nach rotbraun verfärbten und in wenig Wasser sofort in Form einer dunkelrotbraunen Lösung auflösten. Diese Lösungen wurden ebenso wie die durch Phosphorsäure stabilisierten, dunkelrotbraunen "Oktavanadatlösungen" [8] +)

+) Ob diese Lösungen wirklich Oktavanadationen enthalten, ist heute wieder ungewiss und bedarf noch der Aufklärung.

durch Reaktion mit überschüssiger Natronlauge augenblicklich entfärbt. Bei steigender Verdünnung wurde eine Farbaufhellung nach gelborange und bei stärkerem Ansäuern nach blaßgelb, der Farbe der Lösung von Vanadin(V)-kationen, beobachtet. Aus den stark konzentrierten tiefdunkelrotbraunen Lösungen kristallisierten beim längeren Stehenlassen in geringer Menge gelb gefärbte Produkte aus.

Die primär erhaltenen festen Verbindungen sind relativ unbeständig, was auf die stark oxydierende Wirkung des Vanadin(V) gegenüber den organischen Bestandteilen zurückgeführt werden muß. Während nach 60 Minuten langem Trocknen durch Überleiten von trockener Luft noch keine Reduktion des Vanadin(V) eingetreten war, wie anhand der Übereinstimmung der mit und ohne $K_2S_2O_8$ ermittelten Vanadin(V)-Werte festgestellt wurde (Versuch 4), setzte diese sofort bei Anwendung wirksamerer Trocknungsmethoden ein. Eine im Versuch 5 durchgeführte zweistündige Trocknung bei 61° im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 verursachte eine Verringerung des Vanadin(V)-Gehaltes um ca. 2 %; der Vanadin(V)-Wert ohne vorherige Oxydation mit $K_2S_2O_8$ betrug 18,93 %. Außerdem hatte sich die Farbe des Produktes während der Trocknung nach gelbgrün verändert. Die ebenfalls bei längerem Stehen (10 Stunden) festzustellende Verfärbung nach gelbgrün verhinderte die Anwendung schonender Trocknungsmethoden, so daß der Gehalt an anhaftendem Lösungsmittel nur durch Berechnung ermittelt werden konnte.

Wenn das Reaktionsgemisch 2 und mehr H_3PO_4 pro R_3VO_4 enthält (Versuche 2 bis 6), haben die Reaktionsprodukte

ein konstant bleibendes mittleres Verhältnis V:P von 1 : 1,33 bzw. 3 : 4.

b) in Gegenwart von Wasser

Durch die Gegenwart geringer Wassermengen während der Reaktion zwischen Phosphorsäure und Vanadinsäureester in Essigester wurde das Reaktionsgeschehen stark beeinflußt.

So führte die tropfenweise Zugabe der Esterlösung in die im Reaktionsgefäß vorgelegte, farblose Lösung von Phosphorsäure, der vorher eine entsprechende Menge wasserhaltigen Essigesters zugesetzt war, zu einer fortschreitenden Verfärbung der Lösung über rotorange nach tiefdunkelrotbraun. Aus diesen Lösungen, deren Farbe wiederum der von angesäuerten, phosphathaltigen Vanadatlösungen [8] ähnelte, schieden sich nach ca. 5 - 10 Minuten langsam leuchtend gelbe Kristalle ab. Das Ende des Kristallisationsvorganges wurde durch die nach 2 - 3 Stunden eingetretene völlige Entfärbung der Lösungen angezeigt. In diesem Falle war, wie die Prüfung des Filtrates ergab, eine quantitative Abscheidung des Vanadin(V) erreicht.

Die Durchführung der in Tabelle 2 zusammengefaßten Versuche entsprach im wesentlichen der bei Wasserausschluß angewandten Methode; denn nur bei weitgehender Übereinstimmung der Reaktionsbedingungen konnten die sich unterscheidenden Ergebnisse auf den Eingriff des Wassers in den Bildungsmechanismus zurückgeführt werden. Es wurden demgemäß dieselben Lösungen in den angegebenen Molverhältnissen eingesetzt . Die erforderliche Wassermenge wurde

in Form von wasserhaltigem Essigester (0,725 %) in das Reaktionsgefäß gegeben, das bereits die H_3PO_4-Lösung enthielt. Dazu wurde eine zweite mit einem Kolben K und Trockenrohren versehene Bürette B (Seite 14), die mit dieser Lösung gefüllt war, an Stelle der zum Einfüllen der H_3PO_4-Lösung verwendeten Bürette in den Schliff St eingeführt.

Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukte		
Nr	Molverhältnis $R_3VO_4:H_3PO_4:H_2O$	Wassergehalt	V(V) %	P %	Atomverhältnis V : P
1	1 : 2 : 1	~ 0,15	19,62 19,59 ----- 19,605	14,90 14,84 14,96 ----- 14,90	1 : 1,250
2	1 : 2 : 2	~ 0,26	22,24+ 22,18+ 22,20 ----- 22,207	17,08 17,00 17,09 ----- 17,057	1 : 1,263
3	1 : 4 : 2	~ 0,23	20,32 20,49 ----- 20,405	15,38 15,34 15,44 ----- 15,386	1 : 1,241
4	1 : 4 : 3	~ 0,35	20,34 20,47 ----- 20,405	14,97 15,05 ----- 15,01	1 : 1,210
5	1 : 4 : 4	~ 0,35	20,71 20,58 ----- 20,645	15,44 15,50 15,51 ----- 15,483	1 : 1,234

+nach vorgeschalteter Oxydation mit $K_2S_2O_8$

Tabelle 2

Die auch im trockenen Zustand leuchtend gelb gefärbten Produkte sind kristallin, was mit dem bloßen Auge und dem Mikroskop erkennbar ist. Die erhaltenen linienreichen Debye-Scherrer-Aufnahmen bestätigen diese Beobachtung. In ihrem Löslichkeitsverhalten in Wasser stimmen diese Produkte völlig mit denen überein, die unter Wasserausschluss gewonnen waren. Wegen der größeren Beständigkeit dieser Verbindungen konnte der Trocknung an der Apparatur eine 1 1/2-stündige Trocknung im Ölpumpenvakuum über P_2O_5 angeschlossen werden (Versuche 3 - 5). Eine noch intensivere Trocknung bei erhöhter Temperatur war nicht ratsam, weil dabei die vorher gelben Kristalle gelbgrün und weit weniger wasserlöslich wurden.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen ermöglichten den Übergang zu einer einfachen Darstellungsmethode dieser Verbindungsklasse ohne apparativen Aufwand, der ja vornehmlich zum Ausschluß der Luftfeuchtigkeit erforderlich war. Während die pro Ansatz ausgefällte Substanzmenge durch die Abmessungen der Apparatur auf ca. 500 - 600 mg beschränkt war, waren nun durch die im folgenden beschriebene Versuchsdurchführung in Jodzahlkolben je nach Wahl des Ansatzes beliebig große Mengen dieser Produkte zugänglich. Weitere Vorteile ergaben sich durch die Verwendungsmöglichkeit von wässriger 85 %iger Phosphorsäure (p.a., Firma Merck).

Bei der Zugabe einer Lösung von 6,7 g Vanadinsäureester (0,023 Mol) in 50 ml Essigester zu einer in einem Jodzahlkolben (300 ml) befindlichen Lösung von 10,6 g 85 %iger

Phosphorsäure (0,092 Mol H_3PO_4 und 0,088 Mol H_2O) in 100 ml Essigester resultierte wiederum eine dunkelrotbraune Lösung (ca. 1,1 %ig an Wasser), aus der sich nach 2 Minuten ein orangeroter Kristallbrei abschied. Nach dreistündigem Stehenlassen wurden die Kristalle, die sich innerhalb kurzer Zeit völlig einheitlich nach leuchtend gelb verfärbt hatten, durch eine Glasfilterfritte (G 1) abfiltriert und durch längeres Durchleiten von Luft getrocknet. Dabei wurde durch Einblasen von getrockneter Preßluft durch einen über die Frittenöffnung gestülpten Trichter für weitgehenden Ausschluß von Luftfeuchtigkeit gesorgt. Nach mehrfachem Waschen mit Essigester wurde ein Teil dieser vorgetrockneten Kristalle einer weiteren zehnstündigen Trocknung im Ölpumpenvakuum über Silikagel unterworfen und analysiert (Tabelle 3).

Vanadin(V)-gehalt		Phosphorgehalt		Atomverhältnis
Einzelbest. %	Mittelwert %	Einzelbest. %	Mittelwert %	V : P
25,11+ 25,21+	25,16+	18,30 18,16	18,23	1 : 1,192
24,79 24,90	24,845			

+nach vorheriger Oxydation mit $K_2S_2O_8$

Tabelle 3

Für einen anderen, 10 Stunden lang bei 61° und 20 Torr über P_2O_5 getrockneten Anteil wurde der gleiche Vanadingehalt von 24,78 % (24,77 und 24,79; ohne vorherige $K_2S_2O_8$-Oxydation) ermittelt, so daß die Trocknung bei Zimmertemperatur als ausreichend angesehen wurde. Beim Erhitzen über dem

Bunsenbrenner wandelte sich die gelbe Substanz in ein braunes Pulver um; die bei Rotglut gebildete Schmelze erstarrte beim Abkühlen zu einer schwarzen Masse.

Das Produkt ist ebenfalls kristallin (linienreiche Debye-Scherrer-Aufnahme) und recht beständig. Erst eine mehrtägige Einwirkung von Licht verursachte eine Grünfärbung an der Oberfläche, wogegen ein im Dunkeln aufbewahrter Anteil bedeutend länger unverändert blieb.

Zur Untersuchung des Lösungsvorganges dieser aus organischen Lösungsmitteln ausfallenden Produkte in Wasser wurden 2 g der vorgetrockneten Substanz in 15 ml Wasser gelöst, so daß eine an Vanadin(V) 0,65 m Lösung resultierte. Sofort nach Beendigung der innerhalb weniger Minuten erfolgten Auflösung der gelben Kristalle setzte bereits die langsame Abscheidung von wiederum gelben Kristallen aus der dunkelroten Lösung (pH ~ 3) ein. Als nach fünftägigem Aufbewahren im Kühlschrank die Kristallisation völlig zum Stillstand gekommen war, wurde die überstehende dunkelrote Lösung abfiltriert. Die gelben Kristalle wurden mit Alkohol und Aceton gewaschen, 5 Stunden lang bei 60° im Ölpumpenvakuum getrocknet und analysiert (Tabelle 4).

Die Kristalle, die sich beim Trocknen nach schwach gelbgrün verfärbt hatten, lösten sich wieder, wenn auch langsam, in wenig Wasser unter Rückbildung der roten Lösung auf. Bei diesem Lösungsprozeß war in einem Übergangsstadium eine deutliche Strömungsanisotropie der Lösung er-

kennbar.

Vanadin(V)-gehalt		Phosphorgehalt		Atomverhältnis V : P
Einzelbest. %	Mittelwert %	Einzelbest. %	Mittelwert %	
30,28 30,15	30,215	18,27 18,29	18,28	1 : 0,995

Tabelle 4

Die Zusammenstellung der in wasserhaltigem Essigester durchgeführten Umsetzungen läßt erkennen, daß in Gegenwart von wenig Wasser (<0,26 %, Tab. 2, Nr. 1 bis 3) schwerlösliche Verbindungen mit einem Verhältnis V:P von 1 : 1,25 bzw. 4 : 5 gebildet werden. Eine Erhöhung des Wassergehaltes des Reaktionsmediums führt zu einer Zunahme des Verhältnisses V:P der sich abscheidenden Verbindungen, das nach dem Durchlaufen eines Übergangsgebietes (~0,35% H_2O, Tab. 2, Nr. 4 u. 5) bei einem Wassergehalt von 1,1 % (Tab.3) bereits 1 : 1,19 bzw. 5 : 6 beträgt.

4. Reaktionen in Dioxan

a) unter Ausschluß von Wasser

Da schon die Gegenwart geringer Wassermengen das Reaktionsgeschehen in Essigester entscheidend beeinflußte, sollte durch die Verwendung anderer organischer Lösungsmittel geprüft werden, ob und wie die Natur des Solvens die Reaktion zwischen Phosphorsäure und Vanadinsäureester beeinflußt. Zunächst wurde der Einfluß von Dioxan

untersucht.

Bei den folgenden in der Apparatur durchgeführten Versuchen wurden die bereits bei den Umsetzungen in Essigester benutzte Vanadinsäureester- und Phosphorsäurelösung in Essigester (Versuch 1), bzw. eine Lösung von 10,6 g Phosphorsäure in 100 ml über KOH getrocknetem Dioxan (Versuch 2) verwendet. Tropfenweise wurden 5 ml der Vanadinsäureesterlösung (= 570 mg R_3VO_4) in die notwendige Menge einer vorgelegten Phosphorsäurelösung gegeben, die zusätzlich mit 20 ml Dioxan verdünnt war. Die anhaftenden Reste des Vanadinsäureesters wurden mit 5 ml Dioxan, das als Waschflüssigkeit diente, abgespült. Der leuchtend gelbe Niederschlag, der sich sofort nach der Zugabe des ersten Tropfens der Esterlösung abzuscheiden begann, wurde nach 15 Minuten abfiltriert, dreimal mit je 5 ml Dioxan und zweimal mit je 5 ml wasserfreiem Benzol gewaschen und 1/2 Stunde durch Überleiten von Luft getrocknet (Tabelle 5).

Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukte		
Nr	Molverhältnis $R_3VO_4 : H_3PO_4$	Dioxangehalt %	V(V) %	P %	Atomverhältnis V : P
1	1 : 3	72	16,04 16,08 --- 16,06	12,62 12,52 12,61 --- 12,583	1 : 1,289
2	1 : 4	87	13,77 13,60 --- 18,685	10,84 10,88 --- 10,86	1 : 1,305

Tabelle 5

Die leuchtend gelben Produkte sind kristallin (linienreiche Debye-Scherrer-Aufnahme) und zeigen das gleiche Löslichkeitsverhalten wie die aus Essigester ausgefällten Produkte.

b) in Gegenwart von Wasser

In völliger Übereinstimmung mit der in Essigester durchgeführten Umsetzung fiel beim Eingießen einer Lösung von 4,6 g Vanadinsäureester (0,016 Mol) in 100 ml Dioxan in eine Lösung von 7,4 g 85 %iger Phosphorsäure (0,064 Mol H_3PO_4 und 0,062 Mol H_2O) in 150 ml Dioxan aus der zunächst gebildeten dunkelroten Lösung (0,45 %ig an Wasser) ein orangeroter Kristallbrei aus, der sich ebenfalls einheitlich nach leuchtend gelb verfärbte. Nach dem Filtrieren und Waschen wurde drei Tage lang im Ölpumpenvakuum über Silikagel getrocknet und analysiert (Tabelle 6):

Vanadin(V)-gehalt		Phosphorgehalt		Atomverhältnis V : P
Einzelbest. %	Mittelwert %	Einzelbest. %	Mittelwert %	
21,75+		15,69		
21,74+		15,79		
	21,745	15,74	15,74	1 : 1,191
21,50				
21,49	21,495			

+nach vorheriger Oxydation mit $K_2S_2O_8$

Tabelle 6

Das Verhältnis V:P des aus wasserhaltigem Dioxan auskristallisierten Produktes beträgt 1 : 1,19 bzw. 5 : 6 und stimmt folglich mit dem der aus wasserhaltigem Essigester abge-

schiedenen Verbindung völlig überein. Demnach sind die beiden Lösungsmittel, wie auch die übrigen Beobachtungen erkennen lassen, als ungefähr gleichartige Reaktionsmedien für diese Reaktionen zu betrachten.

5. Reaktionen in Eisessig

a) unter Ausschluß von Wasser

Eisessig unterscheidet sich von den bisher verwendeten Lösungsmitteln durch die bei diesen Umsetzungen besonders entscheidende Eigenschaft der Wasserähnlichkeit, die neben der ähnlichen Autoprotolyse besonders durch die Mischbarkeit mit Wasser in jedem Verhältnis gekennzeichnet ist.

Wasserfreier Eisessig wurde durch fünfstündiges Kochen des sehr reinen technischen Produktes mit 5 % Essigsäureanhydrid am Rückfluß und anschließende fraktionierte Destillation (Kp. 118,0 - 118,5°) über eine mit Raschigringen gefüllte Kolonne (80 cm) erhalten [36, 37].

Die in der Tabelle 7 zusammengestellten Versuche wurden ebenfalls in der Apparatur unter weitgehender Variierung der Reaktionsbedingungen durchgeführt. Im allgemeinen wurde die notwendige Menge einer H_3PO_4-Lösung (31,6 g H_3PO_4/250 ml Eisessig) aus der Bürette in 5 ml einer im Reaktionsgefäß vorgelegten Vanadinsäureesterlösung (19,5 R_3VO_4/180 ml Eisessig), die mit insgesamt 15 ml Eisessig verdünnt war, eingetropft. Bei der Zugabe der

Reaktionsbedingungen		Reaktionsprodukte		
Nr	Molverhältnis $R_3VO_4 : H_3PO_4$	V(V) %	P %	Atomverhältnis V : P
1	1 : 1	13,63 13,64 ----- 13,635	9,153 9,156 9,095 ----- 9,135	1 : 1,102
2	1 : 1	15,42 15,48 ----- 15,45	9,888 9,837 ----- 9,863	1 : 1,050
3	1 : 2	15,31 15,23 ----- 15,27	10,89 10,74 ----- 10,815	1 : 1,165
4	1 : 2	18,90 18,85 18,80 ----- 18,85	13,29 13,40 13,45 ----- 13,38	1 : 1,168
5	1 : 3	19,46+ 19,52 ----- 19,49	13,68 13,71 ----- 13,695	1 : 1,156
6	1 : 3	18,25 18,32 18,32 ----- 18,297	12,97 12,88 12,95 ----- 12,933	1 : 1,163
7	1 : 4	18,49 18,41 ----- 18,45	12,98 12,94 13,04 ----- 12,987	1 : 1,158
8	1 : 4	17,34 17,13 17,21 ----- 17,226	12,18 12,22 ----- 12,20	1 : 1,165

+nach vorgeschalteter Oxydation mit $K_2S_2O_8$

Tabelle 7

ersten Tropfen der H_3PO_4-Lösung erfolgte augenblicklich die Bildung eines zitronengelben Niederschlages, die jeweils beim Erreichen des Molverhältnisses 1 - 2 H_3PO_4 : 1 R_3VO_4 beendet war. Nach dem Filtrieren wurde dreimal mit je 10 ml Eisessig und anschließend viermal mit je 10 ml Benzol intensiv gewaschen, 30 - 60 Minuten lang getrocknet und sofort analysiert.

Bei umgekehrter Zugabe der Reaktionspartner (Versuch 4 und 6), d. h. Eintropfen der Esterlösung in die vorgelegte H_3PO_4-Lösung, wurde ein völlig gleichartiger Fällungsvorgang beobachtet. Selbst die Gegenwart geringer Wassermengen, eingestellt durch Zugabe wasserhaltigen Eisessigs, hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die Fällungserscheinungen und die Zusammensetzung der Fällungsprodukte, wenn man von einer geringen Verzögerung der Niederschlagsbildung absieht; der Wassergehalt des Reaktionsmediums betrug 0,04 % bei Versuch 8 und 0,06 % bei Versuch 6.

Auch in Eisessig bilden sich Reaktionsprodukte einheitlicher Zusammensetzung, sobald von 2 und mehr H_3PO_4 pro R_3VO_4 ausgegangen wird: das mittlere Verhältnis V:P beträgt 1 : 1,16 bzw. 6 : 7 (Versuche 3 bis 8).

Um das Verhalten dieser Produkte beim Lösen in Wasser studieren zu können, mußten sie zunächst in größerer Menge dargestellt werden. Dazu wurde unter Feuchtigkeitsausschluß eine Lösung von 4,5 g wasserfreier Phosphorsäure (0,046 Mol) in 100 ml Eisessig zu einer Lösung

von 6,5 g Vanadinsäureester (0,023 Mol) in 100 ml Eisessig gegeben. Der gebildete gelbe Niederschlag wurde abfiltriert, mit Eisessig und Benzol gewaschen und kurz durch Durchsaugen von trockener Luft getrocknet (Substanz A).

Aus der beim Lösen dieser Substanz in wenig Wasser gebildeten dunkelbraunroten Lösung (pH 2 - 3) schied sich ein goldgelber Kristallbrei ab, der abfiltriert, einmal mit wenig Eiswasser gewaschen und auf Ton getrocknet wurde (Substanz B).

Anschließendes eintägiges Aufbewahren im Vakuum über P_2O_5 und fünfstündiges Trocknen unter denselben Bedingungen bei 60° bis zur Gewichtskonstanz bewirkte eine Verfärbung der Substanz nach gelbgrün, was auch in diesem Falle mit einer bedeutenden Verringerung der Lösungsgeschwindigkeit in Wasser verbunden war (Substanz C). Die Analysenwerte der Substanzen A, B und C bringt Tabelle 8:

Substanz	Vanadin(V)-gehalt		Phosphorgehalt		Atomverhältnis V : P
	Einzelbest. %	Mittelwert %	Einzelbest. %	Mittelwert %	
A	15,21 15,34	15,275	12,41 12,46	12,435	1 : 1,339
B	22,52+ 22,50 22,47	22,497	13,87 13,73 13,83	13,81	1 : 1,01
C	30,39+ 30,50+ 30,62	30,503	18,53 18,56	18,545	1 : 1,000

+nach vorgeschalteter Oxydation mit $K_2S_2O_8$

Tabelle 8

Ebenso wie bei dem aus Essigester gewonnenen Produkt (Seite 29) resultiert als Endprodukt des Lösungsvorganges in wenig Wasser eine Substanz mit dem Verhältnis V:P = 1 : 1. Sie stimmt bezüglich ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften mit der aus stark phosphorsäurehaltigen Lösungen von Vanadaten in Wasser auskristallisierenden "Luteovanadinsäurephosphorsäure" völlig überein.

b) in Gegenwart von Wasser

Während die Anwesenheit sehr geringer Wassermengen keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der in Eisessig gebildeten Verbindungen ausübte, bewirkte der Wassergehalt des im folgenden Versuch vorliegenden Reaktionsmediums mit ~0,61 % H_2O eine ähnliche Erhöhung des Verhältnisses V:P der isolierten Verbindung, wie sie bereits bei den anderen Lösungsmittelsystemen beobachtet wurde.

Bei Zugabe einer Lösung von 3,8 g Vanadinsäureester (0,0133 Mol) in 50 ml Eisessig zu einer in einem Jodzahlkolben vorgelegten Lösung von 6,12 g 85 %iger Phosphorsäure (0,053 Mol H_3PO_4 und 0,051 Mol H_2O) in 100 ml Eisessig resultierte wiederum eine dunkelrotbraune Lösung. Daraus schied sich ebenfalls ein Kristallbrei ab, der sich nach leuchtend gelb verfärbte und das gesamte Vanadin enthielt. Nach mehrfachem Waschen mit Essigester und dreistündigem Trocknen über Silikagel im Ölpumpenvakuum wurde analysiert (Tabelle 9); die Ausbeute betrug 3,0 g.

Vanadin(V)-gehalt		Phosphorgehalt		Atomverhältnis V : P
Einzelbest. %	Mittelwert %	Einzelbest. %	Mittelwert %	
21,71+		14,73		
21,59+	21,65	14,81	14,77	1 : 1,122
21,56				
21,44	21,50			

+nach vorheriger Oxydation mit $K_2S_2O_8$

Tabelle 9

Das Verhältnis V:P der isolierten Verbindung beträgt 1 : 1,12 bzw. 8 : 9.

6. Reaktion in wasserhaltigem Äthanol

Schon in wasserhaltigem Äthanol, einem sehr wasserähnlichen und mit Wasser in jedem Verhältnis mischbaren Lösungsmittel, führte die Umsetzung zwischen Vanadinsäureester und Orthophosphorsäure zu Reaktionsprodukten, die aufgrund ihrer Zusammensetzung und ihrer Eigenschaften mit den in wässrigem Medium gebildeten Verbindungen übereinstimmen.

Beim Eingießen von 50 ml einer äthanolischen Lösung von 4,0 g Vanadinsäureester (0,014 Mol) in eine in einem Jodzahlkolben vorgelegte Lösung von 6,5 g 85 %iger Phosphorsäure (0,056 Mol H_3PO_4 und 0,054 Mol H_2O) in 150 ml Äthanol entstand wiederum eine dunkelrotbraune Lösung (0,5 %ig an H_2O), aus der sich nach kurzer Zeit ein gelber Niederschlag abzuscheiden begann. Während dieses Abscheidungsprozesses zeigte die rote Lösung deutliche

Strömungsanisotropie. Nach dreimaligem Waschen mit Äthanol und 15-stündigem Trocknen im Ölpumpenvakuum über Silikagel wurde analysiert (Tabelle 10):

Vanadin(V)-gehalt		Phosphorgehalt		Atomverhältnis V : P
Einzelbest. %	Mittelwert %	Einzelbest. %	Mittelwert %	
24,61+		15,23		
24,71+		15,13		
	24,66	15,15	15,17	1 : 1,012
24,37				
24,40	24,385			

+nach vorgeschalteter Oxydation mit $K_2S_2O_8$

Tabelle 10

Das Produkt löst sich in Wasser mit äußerst geringer Lösungsgeschwindigkeit, wobei ebenfalls eine intermediär auftretende Strömungsanisotropie feststellbar ist.

Das Atomverhältnis der Verbindung, 1 V : 1,01 P ($\sim$ 1 : 1), stimmt mit dem der aus wässrigen Lösungen erhaltenen "Luteovanadinsäurephosphorsäure" überein.

V. Reaktion von Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylester mit Orthophosphorsäure in Wasser

Wie anhand der vorstehenden, in wasserfreien und wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln durchgeführten Versuche ersichtlich ist, bewirkte eine zunehmende Wasserähnlichkeit des Reaktionsmediums eine auf den Wert 1 : 1 zustrebende Erhöhung des Verhältnisses V:P der Reaktionsprodukte. Während dieser Wert bereits bei Verwendung des

recht wasserähnlichen Äthanols erreicht wurde, lieferte die nun folgende Umsetzung im wässrigen Medium, die ebenfalls zu einer Verbindung mit einem Verhältnis V:P von 1 : 1 führte, einen weiteren Beweis für die Richtigkeit des anschließend diskutierten Reaktionsmechanismus.

Da der Vanadinsäureester als Essigesterlösung eingesetzt wurde, mußten die Reaktionsbedingungen so gewählt werden, daß der Anteil des Essigesters am gesamten Lösungsvolumen möglichst gering war und daher dessen Einfluß vernachlässigt werden konnte. Aufgrund dieser Forderung und der Ergebnisse einiger Vorversuche wurde ein Reaktionsmedium gewählt, das 20 %ig an Phosphorsäure war. In Analogie zu den früheren Versuchen wurden 2,4 g Vanadinsäureester (0,008 Mol), gelöst in 7 ml Essigester, in eine aus 36,5 g 85 %iger Phosphorsäure (0,32 Mol H_3PO_4) und 118,5 g Wasser bestehende Lösung gegossen. Nach drei Stunden setzte die langsame Abscheidung eines feinen gelben Niederschlages aus der vorliegenden gelben Lösung (pH ~ 1) ein. Die geringe Menge des nach mehreren Tagen abfiltrierten Produktes wurde fünfmal mit Essigester gewaschen und drei Stunden lang im Ölpumpenvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet (Tabelle 11):

Vanadin(V)-gehalt		Phosphorgehalt		Atomverhältnis V : P
Einzelbest. %	Mittelwert %	Einzelbest. %	Mittelwert %	
28,03+ 27,89+ 28,10 27,96	28,00	17,00 17,11	17,055	1 : 1,002

+nach vorgeschalteter Oxydation mit $K_2S_2O_8$

Tabelle 11

Das Verhältnis V:P der isolierten Verbindung beträgt 1 : 1. Während des langsamen Lösungsvorganges der gelben Kristalle in Wasser ist gleichfalls eine deutliche Strömungsanisotropie der roten Lösung erkennbar.

Durch den bei diesem Versuch vollzogenen Übergang in das rein wässrige Medium wurde die bereits bei einigen vorangehenden Versuchen diskutierte Beziehung zu den bisher bekannten "Luteo"-Verbindungen experimentell bestätigt. Die neue Darstellungsmethode unterscheidet sich von der bisherigen nur dadurch, daß an Stelle von Vanadin(V)-oxid Orthovanadinsäureester in die wässrige, phosphorsäurehaltige Lösung eingetragen wird, und daß an Stelle von Wasser ein organisches Lösungsmittel als Waschflüssigkeit verwendet wird, wodurch eine hydrolytische Aufspaltung der einmal gebildeten Verbindung beim Waschen verhindert wird.

Eine Übersicht über die Zusammensetzung der Produkte, die bei der Umsetzung von Orthovanadin(V)-säureester und Orthophosphorsäure in wasserfreien und wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln sowie in reinem Wasser anfielen, gibt Tabelle 12.

Lösungsmittel	Wassergehalt %	Atomverhältnis V : P
Essigsäure-äthylester	0 0,15 - 0,26 1,1	1 : 1,33 (3:4) 1 : 1,25 (4:5) 1 : 1,19 (5:6)
Dioxan	0 0,45	1 : 1,30 (~3:4) 1 : 1,19 (5:6)
Eisessig	0 0,61	1 : 1,16 (6:7) 1 : 1,12 (8:9)
Äthanol	0,5	1 : 1,01 (~1:1)
Wasser	——	1 : 1,00 (1:1)

Tabelle 12

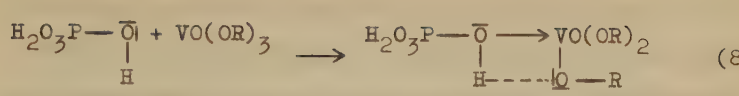
Daraus folgt, daß das Atomverhältnis V:P der in den wasserfreien Lösungsmitteln gebildeten Verbindungen mit zunehmender Wasserähnlichkeit der verwendeten organischen Lösungsmittel dem Wert 1 : 1 zustrebt, der in rein wässrigem Medium erreicht wird. In gleicher Weise verändert sich das Verhältnis V:P, wenn man dem organischen Lösungsmittel zunehmende Wassermengen zugibt. Die in den Klammern angegebenen ganzzahligen Atomverhältnisse V:P der aus Essigsäureäthylester, Dioxan und Eisessig isolierten Produkte lassen sich allgemein durch das Verhältnis n V : (n + 1) P ausdrücken, das bei Verwendung von Äthanol und reinem Wasser in n V : n P übergeht.

VI. Diskussion der Ergebnisse

1. Reaktionsmechanismus

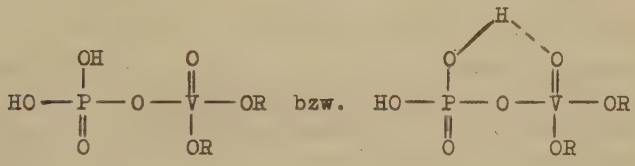
Sämtliche Ergebnisse, die bei der vorliegenden Untersuchung der Reaktion von Orthophosphorsäure und Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylester in wasserfreien und wasserhaltigen organischen Lösungsmitteln und in wässriger Lösung erhalten wurden, lassen sich unter der Annahme eines einzigen Reaktionsmechanismus interpretieren.

Die bereits unter völligem Ausschluß von Wasser einsetzende Reaktion beider Komponenten in einem organischen Lösungsmittel führt zwangsläufig zu der Schlußfolgerung, daß primär ein nukleophiler Angriff der Phosphorsäure unter Bildung eines wahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindung stabilisierten Zwischenproduktes erfolgt:



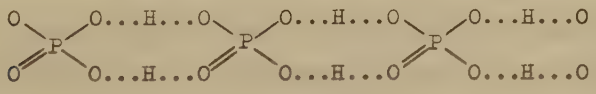
(8)

Aus diesem intermediär auftretenden Produkt entsteht unter Umordnung der Elektronen und gleichzeitiger Abspaltung eines Moleküles tert.-Butanol ein zweikerniges Kondensationsprodukt (I), das sich wahrscheinlich ebenfalls über Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert (Ia):



I Ia

Die Annahme von Wasserstoffbrückenbindungen ist nach den Untersuchungen von A.Simon und G.Schulze [25] gerechtfertigt, die anhand von ramanspektroskopischen Messungen an 100 %iger Orthophosphorsäure und Dihydrogenphosphaten auf das Vorliegen von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen gemäß der nachstehenden Abbildung ($H_2PO_4^-$) schlossen.

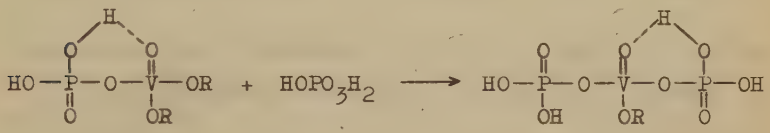


Ferner ist die für das Auftreten von Wasserstoffbrückenbindungen geltende Bedingung [38], daß die Verbindung der allgemeinen Form $XO_n(OH)_m$ (X = Zentralatom) entsprechen muß, sowohl im Falle der das Kondensationsprodukt aufbauenden Phosphorsäure als auch des Orthovanadinsäureesters

erfüllt. Die intramolekulare Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung in Verbindung Ia ist besonders deshalb als wahrscheinlich zu betrachten, weil im Gegensatz zu der intermolekular ausgebildeten Wasserstoffbrückenbindung in reiner Orthophosphorsäure bereits durch die P-O-V-Bindung eine feste Annäherung der beiden erforderlichen Sauerstoffatome besteht und somit leicht eine zusätzliche Stabilisierung erfolgen kann.

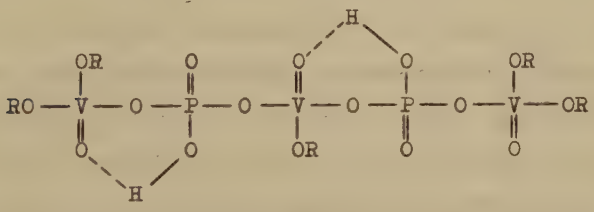
Die Verhältnisse V:P der in Essigester und Eisessig abgeschiedenen Produkte von 1 : 1,33 und 1 : 1,16 lassen sich nicht unter der Annahme einer Adsorption von Phosphorsäure oder von etwa während der Reaktion gebildetem Tris-[tert.-butyl]-phosphat deuten; denn beide Verbindungen sind sehr leicht in den beiden Lösungsmitteln löslich und daher leicht auswaschbar. Außerdem schließt die gute Reproduzierbarkeit der Analysenwerte bei weitgehender Variierung der Reaktionsbedingungen eine derartige Möglichkeit aus. Nach den Untersuchungen von A.Simon und M.Weist [39] wird in einer Lösung von 26 % wasserfreier Orthophosphorsäure in Essigsäureäthylester keine Diphosphorsäure gebildet, so daß eine Erhöhung des Phosphoranteiles durch die zusätzliche Reaktion von Diphosphorsäure, die sich etwa nachträglich in der Lösung der Phosphorsäure in Essigsäureäthylester gebildet haben könnte, ausscheidet. Auch durch die Versuche mit 85 %iger Phosphorsäure konnte klar gezeigt werden, daß der höhere Phosphoranteil der Verbindungen nicht durch die Gegenwart von Diphosphorsäure bedingt wird.

Daher muß geschlossen werden, daß die Reaktion nicht auf dieser Stufe (Verbindung Ia) stehen bleibt, sondern daß zunächst eine weitere Anlagerung von Orthophosphorsäure analog Gleichung (8) unter Bildung eines dreikernigen Kondensationsproduktes erfolgt (II):



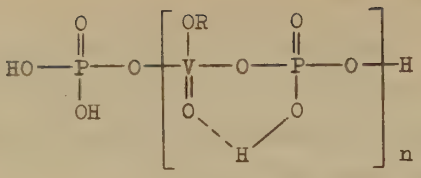
Ia II

Die freien, endständigen OH-Gruppen der Produkte Ia und II sind jedoch ebenfalls befähigt, sich mit weiteren Molekülen Ester in nukleophiler Reaktion analog Gleichung 8 umzusetzen, wobei z.B. aus Verbindung II ein fünfkerniges Kondensationsprodukt (III) entsteht:



III

Aufgrund der wechselseitigen Umsetzung der jeweils endständigen $VO(OR)_2$- bzw. $PO(OH)_2$-Gruppe mit je einem Phosphorsäure- bzw. Vanadinsäureestermolekül resultiert demnach ein alternierender Kettenmechanismus, der bei Anwesenheit überschüssiger Phosphorsäure zu dem hochkondensierten Endprodukt IV ($n = \infty$) führt:



IV

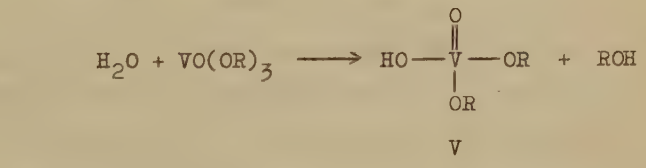
Wie die fast ausschließlich in Gegenwart von überschüssiger Phosphorsäure durchgeführten Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zeigen, bricht jedoch der fortschreitende Kettenaufbau bereits ab, wenn das Teilchen infolge seiner Kettenlänge in dem jeweils verwendeten organischen Lösungsmittel unlöslich wird. In Essigester wird somit eine Verbindung mit einer Identitätsperiode n = 3 (d.h. Verhältnis von V:P = 1 : 1,333) und in Eisessig mit n = 6 (d.h. V:P = 1 : 1,167) abgefangen.

Die quantitative Umsetzung des Vanadinsäureesters, die beim Vorliegen eines derartigen Reaktionsmechanismus gefordert werden muß, wurde experimentell bestätigt. Desgleichen wurde gezeigt, daß die unterschiedliche Reihenfolge der Zugabe der beiden Komponenten keinen Einfluß auf das Reaktionsgeschehen ausübt. Entscheidend für die Richtigkeit des diskutierten Chemismus ist ferner die in Essigester (Seite 23; Versuch 1) und in Eisessig (Seite 34; Versuch 1 und 2) beobachtete Erscheinung, daß sich die entsprechenden kettenförmigen Produkte nur dann vollständig aufbauen können, wenn auch wirklich die nötige Menge Phosphorsäure vorhanden ist. So führte die Reaktion äquimolarer Mengen beider Komponenten zu Produkten,

deren Verhältnisse V:P nahezu 1 : 1 statt 1 : 1,33 bzw. 1 : 1,16 betrugen.

Da schon geringe Unterschiede in der Natur der organischen Lösungsmittel eine größere Veränderung der Kettenlänge bewirken können und der bereits erwähnten Wasserähnlichkeit des Lösungsmittels eine besondere Bedeutung zukommt, ist auch der beachtliche Einfluß geringer Wassergehalte des Reaktionsmediums auf die Bildung der Produkte verständlich.

Zur Interpretation der in Gegenwart von Wasser ablaufenden Umsetzung von Orthovanadinsäureester und Orthophosphorsäure wird gleichfalls angenommen, daß die Reaktion durch einen nukleophilen Angriff des Wassers analog Gleichung 8 eingeleitet wird:

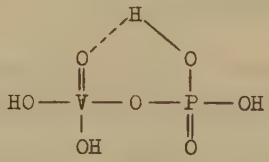


V

Für das primär gebildete reaktionsfähige Teilchen V ergeben sich mehrere Reaktionsmöglichkeiten, über deren Reihenfolge aufgrund dieser Untersuchungen keine exakten Aussagen getroffen werden können.

Die bei Beginn der Reaktion auftretende starke Rotfärbung der Lösung und die erst nach mehreren Minuten beginnende Abscheidung der gelben Verbindungen lassen jedoch auf folgende Fortsetzung der Reaktion schließen: Neben der

weiter ablaufenden Hydrolyse von Verbindung V unter Bildung von $VO(OH)_3$ erfolgt gleichzeitig eine Stabilisierung eines Teiles der primär gebildeten Hydrolyseprodukte unter Kondensation zu Teilchen bisher noch unbekannter Zusammensetzung. Die dunkelrote Farbe dieser Lösungen, die der von verdünntem Vanadin(V)-oxid-Sol und auch derjenigen der vanadinreicheren "Purpureophosphorvanadate" [8] entspricht, läßt vermuten, daß ein Zusammenhang mit den in den Solen bzw. in den Lösungen der "Purpureo"-Verbindungen vorliegenden roten Kondensationsprodukten besteht. Es ist jedoch auch ein nukleophiler Angriff der freien Phosphorsäure auf das intermediär gebildete $VO(OH)_3$ analog Gleichung (8) denkbar, wobei das zweikernige Kondensationsprodukt VI gebildet wird:

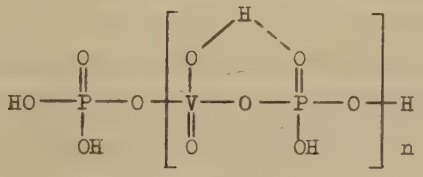


VI

Durch alternierende Kondensation von VI mit weiteren Molekülen Orthovanadinsäure bzw. Orthophosphorsäure schreitet der Aufbau der Kette fort bis zu der Kettenlänge, bei der die Verbindungen in dem jeweiligen Reaktionsmedium unlöslich werden. Die mit der Abscheidung der Verbindungen verbundene langsame Entfärbung der roten Lösung wird offensichtlich durch den bei Verringerung der Vanadinkonzentration erfolgenden Abbau der roten Kondensationsprodukte zum monomeren $VO(OH)_3$ bewirkt, das dann an die Kette der

"Luteo"-Verbindung angefügt wird.

Diese Verbindungen lassen sich mit der nachstehenden Formel beschreiben:



VII

Da die Löslichkeit der Verbindungen die Kettenlänge bestimmt, wird auch die in Gegenwart von Wasser beobachtete Vergrößerung der Kettenlänge der abgeschiedenen Verbindungen verständlich. Der in wasserfreiem Essigester gefundene Wert von n = 3 wurde unter dem Einfluß von Wasser auf n = 4 - 5, in Dioxan von n = ~3 auf n = 5 und in Eisessig von n = 6 auf n = 8 verschoben. Offensichtlich wird die in Gegenwart von Wasser beobachtete Verschiebung der Löslichkeitsverhältnisse sowohl durch den in den Verbindungen VII erfolgten Ersatz der OR-Gruppen durch OH-Gruppen als auch durch die infolge des Wassergehaltes veränderte Natur des Lösungsmittelsystems hervorgerufen.

Obgleich im allgemeinen mehrere Faktoren für das Lösungsvermögen eines Solvens maßgebend sind, scheint bei den vorliegenden Untersuchungen in Übereinstimmung mit einer allgemeinen Regel von Walden [40] ein Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittelsystems und der Löslichkeit von Verbindungen, d.h. in diesem speziellen Fall mit der Kettenlänge der ausgefällten Pro-

dukte zu bestehen. Der Größe der in der Tabelle 13 mitgeteilten Werte der Dielektrizitätskonstanten [41] der untersuchten Lösungsmittel folgt annähernd sowohl die gefundene Abhängigkeit der Identitätsperiode n von der Art des Lösungsmittels als auch der besonders große Einfluß geringer Wassermengen auf die Kettenverlängerung.

Lösungsmittel	Dielektrizitätskonstante bei Zimmertemperatur
Wasser	81,1
Äthanol	25,8
Eisessig	6,29
Essigester	6,11
Dioxan	3,0

Tabelle 13

Natürlich reicht aber die Berücksichtigung der Dielektrizitätskonstante allein nicht aus, um sämtliche Ergebnisse zu erklären.

Die n-Werte der ausgefällten Verbindungen streben mit zunehmender Wasserähnlichkeit des Lösungsmittelsystems dem Wert $n = \infty$ zu, der in wasserhaltigem Äthanol und in wässriger Lösung erreicht wird. Es ist jedoch zu bemerken, daß zwischen $n = 100$, dem ein Verhältnis V:P = 1 : 1,01 entspräche, und $n = \infty$ (1 : 1) mit Hilfe des analytisch ermittelten Verhältnisses V:P nicht unterschieden werden kann, so daß die Verbindungen mit einem Verhältnis V:P von 1 : 1 als hochkondensierte Produkte mit $n > 100$ angesehen werden. Es besteht somit eine gewisse Analogie zu den kettenförmigen sog. Metaphosphaten, deren analytisch

ermittelte Zusammensetzung der Formel $(Me^{I}PO_3)_x$ entspricht, deren hochmolekulare Struktur sie aber als Polyphosphate der Zusammensetzung $Me^{I}_nH_2(P_nO_{3n+1})$ mit Kondensationsgraden n von ~100 bis ~10000 kennzeichnet [42].

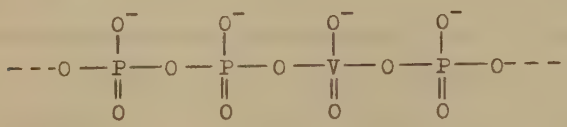
Einen anschaulichen Hinweis auf die hochpolymere, kettenförmige Struktur der Luteo-Polyvanadatophosphorsäuren mit $n > 100$ liefert die beim Auflösen dieser Produkte in Wasser beobachtete Strömungsanisotropie, die beim Umschwenken der roten Lösung unmittelbar nach Beginn des Lösungsprozesses auftritt. Die Intensität der Schlierenbildung entspricht der eines gut ausgebildeten Seifensoles, das ebenfalls langgestreckte, fadenförmige Teilchen enthält.

Bei der Umsetzung von Vanadinsäureester und Phosphorsäure in wasserhaltigem Äthanol (Seite 38/39) wurde bereits während des Aufbaues der gelben Verbindungen eine deutliche Strömungsanisotropie festgestellt, wenn die rote Lösung, aus der die Produkte auskristallisierten, in kreisende Bewegung versetzt wurde.

Die Erscheinung der Schlierenbildung wurde, wie erwartet, beim Lösen der niedrigkondensierten Produkte nicht beobachtet.

Die Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe des diskutierten alternierenden Kettenmechanismus wird weiterhin gestützt durch eine papierchromatographische Untersuchung von S.Ohashi und T.Matsumura [10] der beim Schmelzen von Gemischen aus Natriummetaphosphat (Grahamsches Salz), Vanadin(V)-oxid und Natriumcarbonat gewonnenen kondensier-

ten Vanadatophosphate. Danach bestehen die unter bestimmten Bedingungen erhaltenen, je nach dem Verhältnis V:P der Ausgangsmischung braunen bis gelben Gläser hauptsächlich aus Kettenstrukturen von VO_3^--Einheiten und Polyphosphaten:



Die Kettenlänge der eingebauten Polyphosphate nimmt mit abnehmendem Verhältnis V:P der Ausgangsmischung zu. Auf einen alternierenden Kettenaufbau von PO_3^-- und VO_3^--Einheiten wurde besonders aufgrund der Erscheinung geschlossen, daß nach der Hydrolyse eines Glases, das bei einem Verhältnis V:P = 1 : 1 hergestellt war, 89 % des Phosphors als Orthophosphat vorlag.

Eine nähere Untersuchung dieser in der Schmelze darstellbaren Kondensationsprodukte von Vanadaten und Phosphaten, die besonders im Hinblick auf die von E.Thilo und Mitarbeitern [11, 43, 44] eingehend untersuchten Polyarsenatophosphate von Interesse ist, wurde jedoch aufgrund der bei dieser Darstellungsweise erfolgenden partiellen Bildung von Vanadinbronzen verhindert. So wurde festgestellt [45-47,10], daß bei der Abkühlung der Schmelzen von Vanadin(V)-oxid mit verschiedenen Natriumsalzen (auch Phosphaten) unter Abgabe von Sauerstoff eine teilweise Reduktion des Vanadin(V) zu Vanadin(IV) eintritt.

Schmelzen von Arsenaten und Phosphaten zeigen diese Erscheinung nicht. Deshalb sei auf die von E.Thilo und Mitarbeitern (l. c.) an diesen Schmelzen gewonnenen Ergebnisse hingewiesen, die aufgrund der Ähnlichkeit der Systeme weitgehende Rückschlüsse auf das Gebiet der kondensierten Vanadatophosphate zulassen. Besonders interessant im Hinblick auf den in der vorliegenden Arbeit diskutierten Chemismus ist die aufgrund von röntgenographischen und radiochromatographischen Messungen getroffene Feststellung [43], daß in der Anionenkette kristalliner Natrium-polyarsenatophosphate As und P nicht statistisch verteilt sind. Diese Beobachtung läßt sich nach Ansicht der Autoren nur erklären, wenn man annimmt, daß sich die Anionenketten im Kristall durch Anlagerung einzelner AsO_3^-- und PO_3^--Gruppen aus der Schmelze bilden und nicht aus fertigen Ketten zusammenlagern. Folglich müssen in der Schmelze bereits vorhandene Ketten vor der Kristallisation abgebaut werden, wozu offensichtlich die Energie der Wärmebewegung in der Schmelze ausreicht. Allein durch die Tatsache, daß auch in diesem Falle durch die wechselseitige Anlagerung der einzelnen Glieder ein fortschreitender Aufbau kettenförmiger Reaktionsprodukte erfolgt, werden sowohl die Deutung unserer Versuchsergebnisse wie auch besonders die im folgenden auf das Gebiet der aus wässriger Lösung gewonnenen "Luteovanadinsäurephosphorsäuren und -phosphate" ausgedehnten Betrachtungen weiter gestützt.

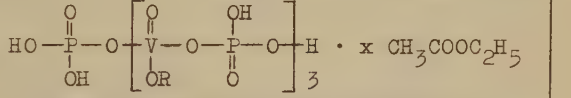
2. Eigenschaften der Reaktionsprodukte

Nach dem in dem vorangehenden Kapitel dargelegten Reaktionsablauf müssen die gewonnenen Luteo-Polyvanadatophosphorsäuren die Struktur mehr oder weniger langkettiger Verbindungen haben, in denen Vanadat- und Phosphatgruppen alternieren. Es gilt nun zu prüfen, ob sämtliche Versuchsergebnisse und Beobachtungen mit dieser Strukturvorstellung in Einklang stehen.

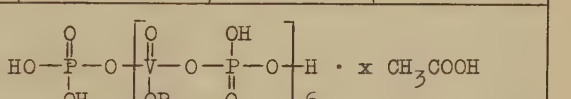
Eine direkte Prüfung der hypothetischen Formeln der einzelnen Verbindungen durch Vergleich der gefundenen und berechneten Prozentgehalte der Bestandteile wurde bis auf einige Ausnahmen verhindert, da durch die Beschränkung der Trocknungsmethoden in den meisten Fällen keine solvensfreien Verbindungen erhalten werden konnten. Zusätzlich bestand die Schwierigkeit, daß sich eine Ermittlung des Gehaltes an gebundenem organischen Lösungsmittel mit Hilfe von C-H-Bestimmungen als recht unzuverlässig herausstellte, da die C-H-Gehalte relativ gering waren, die gefundenen C-H-Werte größere Schwankungen zeigten, was besonders auf den hohen Phosphorgehalt der Substanzen zurückgeführt werden kann, und die Analysenmethode infolge des Fehlens geeigneter Vergleichssubstanzen nicht getestet werden konnte.

Die Menge des organischen Lösungsmittels, das den unter wasserfreien Bedingungen gebildeten Verbindungen anhaftet, läßt sich jedoch leicht abschätzen. Zwei der dargestellten

Vanadatophosphorsäuren, deren Kettenlängen analytisch ermittelt waren (vgl. Tabelle 1 und 7), wurden formuliert, ihre Molekulargewichte unter der Annahme zunehmender Molmengen x des anhängenden oder unter Solvatation gebundenen Lösungsmittels berechnet, und die sich aus diesen ergebenden %-Gehalte an Vanadin und Phosphor in Tabelle 14 aufgenommen.



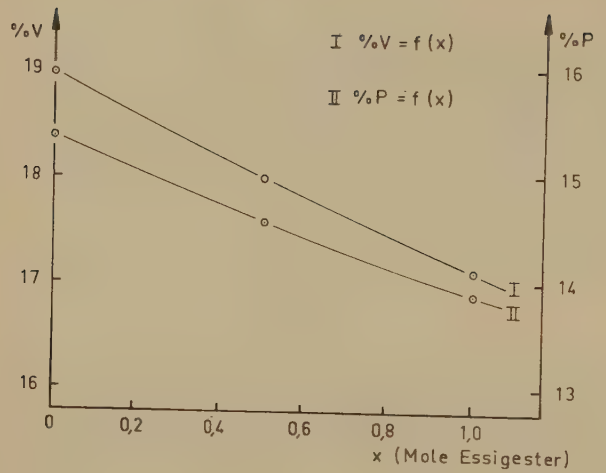
x	Mol.-Gewicht	Vanadin(%)	Phosphor(%)
0	806,146	18,96	15,37
0,5	850,200	17,98	14,57
1	894,254	17,09	13,86



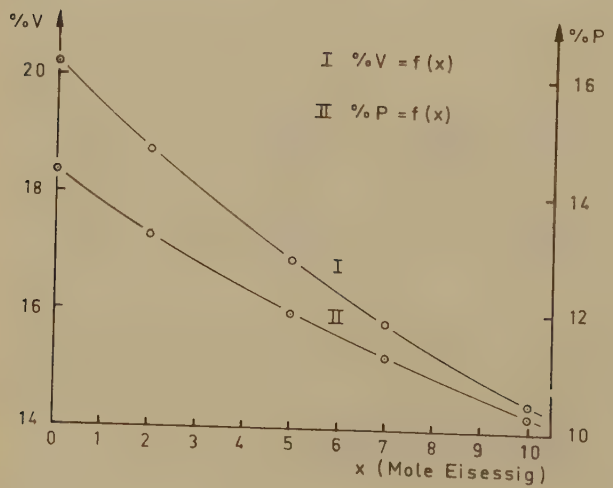
0	1514,293	20,19	14,32
2	1634,401	18,71	13,27
5	1814,563	16,85	11,95
7	1934,671	15,80	11,21
10	2114,833	14,46	10,25

Tabelle 14

In Figur 1 und Figur 2 sind die gebundenen Lösungsmittelmengen x als Funktionen des errechneten Vanadin- und Phosphorgehaltes aufgetragen.

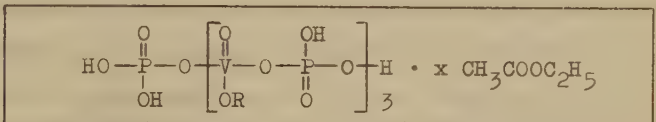


Figur 1

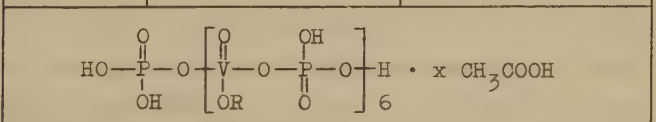


Figur 2

Durch Einzeichnen der gefundenen Vanadin(V)- bzw. Phosphorgehalte, die aus den Tabellen 1 (Seite 23) und 7 (Seite 34) entnommen werden, und Projizieren auf die Abszisse ergeben sich die in der Tabelle 15 angeführten Werte für x.



Versuch	x aus % V = f(x)	x aus % P = f(x)
6	~ 0,8	~ 0,7
4	~ 0,4	~ 0,4
3	~ 0,4	~ 0,5
2	0	~ 0,1



3	8,2	8,2
8	4,3	4,4
6	2,6	2,7
7	2,4	2,5
4	1,8	1,8
5	0,9	1,1

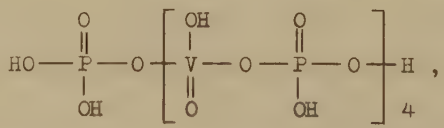
Tabelle 15

Besonders bedeutsam ist, daß in keiner der aus wasserfreiem Essigester und Eisessig erhaltenen Verbindungen höhere Vanadin(V)- und Phosphorgehalte gefunden wurden als den jeweiligen solvensfreien Verbindungen entspricht. Die um 2 % höheren Vanadin(V)- und Phosphorwerte des bei Versuch 5(Seite 23) erhaltenen Produktes dürfen in diese Betrachtung nicht mit einbezogen werden, da hier durch Trocknung bei erhöhter Temperatur Oxydation der

organischen Bestandteile eingetreten war.

Bemerkenswert ist ferner die Feststellung, daß die aus Essigester isolierten Verbindungen im Gegensatz zu denen aus Eisessig fast frei von anhaftendem Lösungsmittel erhalten wurden. Dies wird besonders auf die vergleichsweise große Flüchtigkeit des Essigsäureäthylesters zurückgeführt, der, z.B. durch Überleiten von Luft, leicht entfernt werden kann.

Für die in Gegenwart von Wasser erhaltenen Produkte läßt sich der Lösungsmittelgehalt nicht in gleicher Weise berechnen, da nicht entschieden werden kann, ob Wasser oder organisches Lösungsmittel gebunden wird, sobald mehr Wasser zugesetzt, als für die Reaktion mit dem Vanadinsäureester verbraucht wird (H_2O : V > 1). Jedoch läßt sich aussagen, daß die Vanadin(V)- und Phosphorgehalte der in der Tabelle 2 (Seite 26) erwähnten Verbindungen (Versuch 1 - 3) ebenfalls niedriger sind als die der geforderten solvensfreien Verbindung (V theoret. = 24,92 %, P theoret. = 18,94 %):

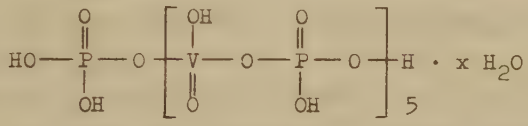


woraus folgt, daß sie Lösungsmittelmoleküle enthalten.

Die Annahme, daß die in Gegenwart von viel Wasser (im allgemeinen untersucht bei H_2O : R_3VO_4 = 4) gewonnenen Produkte ausschließlich Hydratwasser und kein organisches

Lösungsmittel enthalten, wurde in einigen Fällen durch C-H-Bestimmungen bestätigt.

So enthielt die auf Seite 28 beschriebene, in 1 %igem Essigester dargestellte Verbindung keinen Kohlenstoff und 1,36 % H [+)]. Für die unter Berücksichtigung des Verhältnisses V:P von 1 : 1,192 vorgeschlagene Struktur



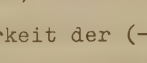
besteht bei x = 1 gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und berechneten Werten (V 25,16 %, P 18,23 %, H 1,36 %; V theoret. 25,08%, P theoret. 18,30 %, H theoret. 1,50 %).

Am Beispiel dieser niedrigkondensierten Verbindung definierter Struktur soll im folgenden die Hydrolyse der vorliegenden Luteo-Polyvanadatophosphorsäuren näher betrachtet werden.

Die leichte Hydrolysierbarkeit der niedrig kondensierten Produkte läßt sich in Übereinstimmung mit den an den Polyarsenatophosphaten gewonnenen Erkenntnissen [44, 48] nur unter der Annahme deuten, daß die ( )-Bindung im Gegensatz zu der ( )-Bindung leicht durch die

---

[+)] Die Analyse wurde im Mikrolabor des Organisch-Chemischen Institutes der Freien Universität Berlin durchgeführt.

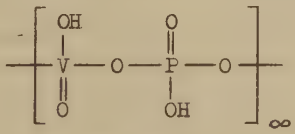
Reaktion mit Wasser gespalten wird. Dieses Verhalten, für das demgemäß der Einbau der Vanadatgruppe in die Kette verantwortlich ist, wird verständlich, wenn man die leichte Hydrolysierbarkeit der  -Bindung berücksichtigt. So kann die Hydrolyse dieser Bindung bereits durch Verdünnen der Lösung (z.B. Abbau von V_2O_5-Sol) oder in verstärktem Maße durch größere pH-Änderungen in der Lösung herbeigeführt werden.

Demgemäß wird auch beim Lösen der vorstehenden Verbindung (n = 5) in wenig Wasser gleichzeitig ein hydrolytischer Abbau erfolgen, der zu Bruchstücken verschiedener Kettenlänge führt. Die mit diesem Prozeß verbundene Dunkelrotfärbung der Lösung muß demnach durch die sekundär einsetzende und bei der hohen Konzentration begünstigte Kondensation intermediär gebildeter Orthovanadinsäure bedingt sein.

Die nach wenigen Minuten beginnende Abscheidung von ebenfalls gelben Kristallen mit einem Verhältnis von V:P = 1 : 1 (Tabelle 4, Seite 30) läßt darauf schließen, daß nicht nur die Monomeren, sondern auch die bei der Hydrolyse gebildeten Spaltprodukte kondensieren können, wobei schließlich Kettenlängen erreicht werden, die zu einer Unlöslichkeit der Verbindungen in Wasser führen. Für das Vorliegen recht beträchtlicher Kettenlängen spricht die sowohl bei der Bildung als auch beim Abbau dieser Verbindungen in Wasser beobachtete Strömungsanisotropie der Lösungen, die demnach durch das Auftreten hochkondensierter

kolloidlöslicher Luteovanadatophosphorsäuren hervorgerufen wird. Daß Teilchen kolloider Größenordnung vorliegen, läßt sich auch daran erkennen, daß ein durch diese Lösungen hindurchgeschickter Lichtstrahl den Tyndalleffekt hervorruft. Die Intensität dieses Tyndallkegels nimmt in verdünnter Lösung, in der der Abbau gegenüber der Kondensation begünstigt ist, mit der Zeit ab. Das Streulicht verschwindet praktisch völlig, sobald die kolloiden Teilchen abgebaut sind.

Bei der Berechnung des Vanadin(V)- und Phosphorgehaltes (%) dieser Verbindungen kann bereits bei einer Identitätsperiode $n > 100$ die Tatsache vernachlässigt werden, daß jeweils Phosphorsäuremoleküle den Kettenabschluß bilden, so daß die Produkte mit $n > 100$ durch die Formel

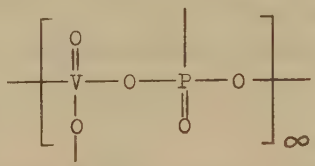


VIII

wiedergegeben werden können (28,32 % V; 17,22 % P). Die gefundenen, etwas zu hohen Analysenwerte für Vanadin(V)- und Phosphor der betrachteten Verbindung (Tabelle 4, Seite 30: 30,22 % V; 18,28 % P) lassen sich nur unter der Annahme erklären, daß bei der recht intensiven Trocknung der Verbindung (5 Std. bei 60° im Ölpumpenvakuum) eine teilweise Vernetzung der Ketten unter Austritt von Wasser erfolgt ist, was sich auch in der beobachteten Verfärbung der Produkte von gelb nach gelbgrün äußert. Die

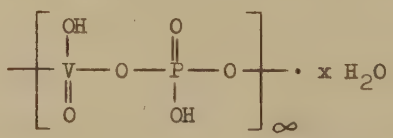
Verfärbung war in diesem Fall im Gegensatz zu der häufig beobachteten Verfärbung nach grünlich nicht mit einer teilweisen Reduktion des Vanadin(V) verbunden.

Während bei Austritt des gesamten Konstitutionswassers das Kondensationsprodukt



erhalten wird (31,47 % V; 19,13 % P), deuten die Analysenwerte daraufhin, daß nur 2/3 der OH-Gruppen unter diesen Bedingungen eine Kondensationsreaktion eingegangen sind (30,34 % V; 18,45 % P).

Interessanterweise wurde eine Verbindung der gleichen Zusammensetzung (Substanz C, Seite 36; 30,50 % V; 18,55 % P) aus der wässrigen Lösung eines aus Eisessig dargestellten Produktes erhalten, wenn ungefähr die gleichen Trocknungsbedingungen eingehalten wurden. Die Analysenwerte der nur auf Ton getrockneten gelben Substanz B (Seite 36; 22,50 % V; 13,81 % P) lassen schließen, daß unter diesen Bedingungen die kristallwasserhaltige Verbindung VIII



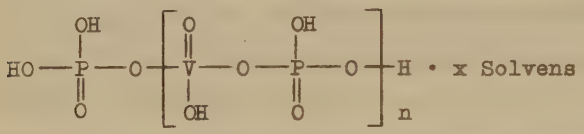
vorliegt, deren berechnete Vanadin(V)- und Phosphorwerte unter der Annahme von x = 2,5 22,65 % V und 13,77 % P betragen.

Die Verbindung VIII wurde hingegen praktisch kristallwasserfrei erhalten, wenn eine aus 20 %iger wässriger Phosphorsäure isolierte Verbindung (Seite 40) nach vorherigem Waschen mit Essigester im Vakuum bei Zimmertemperatur getrocknet wurde (V 28,00 %, P 17,06 %; V theoret. 28,32, P theoret. 17,22).

Dieses beim Lösen niedrigkondensierter Produkte in Wasser festgestellte Gleichgewicht zwischen Aufbau und hydrolytischem Abbau der kettenförmigen Kondensationsprodukte wird, wie erwartet, durch Verdünnen der Lösung gestört, da mit steigender Verdünnung der Abbau mehr und mehr begünstigt ist. So wurde aus der bei zunehmender Verdünnung über orange nach gelb gefärbten Lösung in keinem Falle ein Kristallisat erhalten. In gleicher Weise verhinderte ein stärkeres Ansäuern der dunkelrot gefärbten Lösung die Bildung von hochkondensierten Produkten, da offensichtlich die infolge der pH-Änderung in der nun blaßgelben Lösung vorliegenden Kationen $\left[VO_2 \cdot aq\right]^+$ im Gegensatz zu der sonst intermediär gebildeten H_3VO_4 nicht zur Kondensationsreaktion mit Phosphorsäure befähigt sind. Für dieses Gleichgewicht spricht außerdem die Beobachtung, daß sich trotz mehrtägiger Reaktionszeit jeweils nur ein geringer Teil des in Wasser gelösten niedrigkondensierten Produktes in Form von kristallisierten hochkondensierten Verbindungen abscheidet, während der übrige größere Anteil in Form der löslichen Vorstufen dieser Produkte vorliegt.

Aufgrund der vorstehenden Ausführungen ist es gerechtfer-

tigt, analoge Strukturen auch für die folgenden, bisher nicht näher charakterisierten Verbindungen zu diskutieren, obwohl infolge des Fehlens verläßlicher C-H-Werte nicht unterschieden werden kann, ob Wasser oder organisches Lösungsmittel eingebaut sind. Die aus 0,45 %igem Dioxan (Seite 32; 21,75 % V; 15,74 % P; n = 5), 0,61 %igem Eisessig (Seite 38; 21,65 % V; 14,77 % P; n = 8) und wasserhaltigem Äthanol (Seite 39; 24,66 % V; 15,17 % P; n = ∞) isolierten Produkte werden demnach als solvenshaltige Kondensationsprodukte der allgemeinen Struktur



angesehen; die solvensfreien Verbindungen hätten höhere Gehalte an V und P (25,54 % V, 18,63 % P bzw. 26,51 % V, 18,13 % P bzw. 28,32 % V, 17,22 % P).

Somit ordnen sich sämtliche während der Bildung der Luteo-Polyvanadatophosphorsäuren beobachteten Erscheinungen sowie die Eigenschaften und die analytisch ermittelte Zusammensetzung der festen Produkte zwanglos in die Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus ein, die aufgrund der Reaktion zwischen Vanadinsäureester und freier Phosphorsäure unter wasserfreien Bedingungen entwickelt wurden.

VII. Schlußfolgerungen auf die Struktur der "Luteo-vanadinsäurephosphorsäuren und -phosphate" sowie verwandter Verbindungen.

Die bei der Umsetzung von Orthovanadinsäureester und Phosphorsäure in stark wasserhaltiger Lösung und besonders beim Auflösen der niedrigkondensierten Polyvanadatophosphorsäuren in wenig Wasser erhaltenen Ergebnisse lassen die nahe Verwandschaft dieser Verbindungen zu den aus wässriger Lösung auskristallisierenden sog. "Luteovanadinsäurephosphorsäuren" erkennen. Daher sollen im folgenden die bisher mitgeteilten Ergebnisse der Untersuchungen an diesen "Luteo"-Verbindungen, soweit sie den in der vorliegenden Arbeit angeschnittenen Problemkreis betreffen, kritisch betrachtet und unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit gewonnenen Gesichtspunkte ausgewertet werden. Die berechtigte Annahme, daß auch diese Verbindungen nach dem diskutierten alternierenden Kettenmechanismus aufgebaut werden, führt zwangsläufig zu neuen Vorstellungen über die Struktur der "Luteo"-Verbindungen, die ja bisher vornehmlich als mehr oder weniger kristallwasserhaltige Oxovanadin(V)-phosphate aufgefaßt wurden.

Interessanterweise konnte die alkalifreie Verbindung, $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot x\ H_2O$, auch aus wässrigem Medium nur dann rein erhalten werden, wenn Vanadin(V)-oxid in einer relativ verdünnten Phosphorsäure (2 bis 3 n) gelöst wurde. Eine systematische Untersuchung dieser Darstellungsmethode durch A.Rosenheim und K.H.Yang [6] ergab, daß die beim Ein-

tragen gleicher Mengen von Vanadin(V)-oxid in siedende wässrige Phosphorsäure zunehmender Konzentration gebildeten und mit Eiswasser gewaschenen Kristalle m e h r Phosphorsäure enthielten, als dem erwarteten Verhältnis V:P von 1 entsprach. Das mit steigender Konzentration der Phosphorsäure (22,7 bis 84,0 %) von 1 : 1,105 auf 1 : 1,24 abnehmende Verhältnis V:P des Bodenkörpers wurde durch die in Abhängigkeit von der Konzentration erfolgende Adsorption von Phosphorsäure an die Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot x\ H_2O$ erklärt.

In diesem Zusammenhang seien auch die von W.Gibbs [3] und A.Ditte [4] unter ähnlichen Bedingungen dargestellten Verbindungen $V_2O_5 \cdot 1{,}17\ P_2O_5 \cdot 6{,}2\ H_2O$ und $V_2O_5 \cdot 1{,}5\ P_2O_5 \cdot 9\ H_2O$ erwähnt. Aus konzentrierter Phosphorsäure konnten nur dann reine 1 : 1-Verbindungen gewonnen werden, wenn der beim Eintragen von Vanadin(V)-oxid in sirupöse Phosphorsäure gebildete goldgelbe Kristallbrei in Wasser gelöst und die orangerote bis rotbraune Lösung eingeengt wurde, wobei dann die Verbindungen $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 14\ H_2O$ [4] und $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 9\ H_2O$ [5] anfielen.

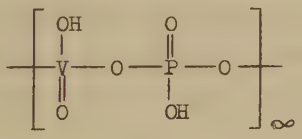
Dieses als "Umkristallisation" bezeichnete Verfahren ähnelt sehr dem Lösungsprozeß der aus Essigester und Eisessig isolierten niedrigkondensierten Polyvanadatophosphorsäuren in Wasser. In diesem Falle konnte auf ein Einengen der Lösungen verzichtet werden, weil infolge der größeren Löslichkeit der kurzkettigen Produkte eine so hohe Konzentration erreicht werden konnte, daß die

langkettigen Produkte $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot x\ H_2O$ auskristallisierten.

Die Annahme von A.Rosenheim und K.H.Yang, daß die erhaltenen Verbindungen adsorbierte Phosphorsäure enthalten, lag sehr nahe, weil ein gründliches Auswaschen dieser leicht hydrolysierenden Stoffe mit Wasser nicht möglich ist.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, die um die Jahrhundertwende (bis 1925) durchgeführt sind, stehen folglich in recht naher Beziehung zu denen dieser Arbeit.

Sie lassen sich sehr einleuchtend unter der Annahme interpretieren, daß die erwähnten 1 : 1-Verbindungen die in wässriger, phosphorsäurehaltiger Lösung relativ schwerlöslichen, hochkondensierten Polyvanadatophosphorsäuren der Formel VIII darstellen:



VIII

Eine Bestätigung dieser Auffassung liefert die schon von C.Friedheim [7] mitgeteilte Beobachtung, daß beim Erhitzen der Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 11\ H_2O$ auf 100° nur 9 Mole Wasser abgegeben werden, so daß 2 Mole Wasser als Konstitutionswasser angesehen werden können. Dies entspricht genau der Zahl der OH-Gruppen in Verbindung VIII.

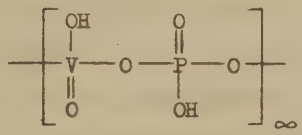
Die Ergebnisse der wenigen in neuerer Zeit zur Klärung der Struktur dieser Verbindungsklasse durchgeführten Unter-

suchungen, die im wesentlichen mit denen der früheren Arbeiten in Einklang stehen, lassen sich ebenfalls unter Berücksichtigung der in dieser Arbeit gewonnenen Vorstellungen neu interpretieren.

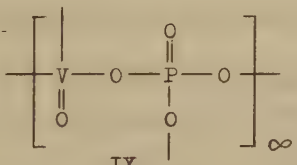
Die bei Phasenuntersuchungen des Systems V_2O_5-P_2O_5-H_2O (bei 25°) von R.U.Russel und Mitarbeitern [9] ermittelte feste Phase $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot 6\ H_2O$, die im Bereich von 5 bis 30 % P_2O_5 beständig ist, ist demnach ebenfalls als kristallwasserhaltige, hochkondensierte Polyvanadatophosphorsäure (VIII) zu betrachten. Dagegen kann über die Struktur der in konzentrierter Phosphorsäure (> 30 % P_2O_5) vorliegenden festen Phase, $V_2O_5 \cdot 1{,}5\ P_2O_5 \cdot 6{,}5\ H_2O$, noch nichts ausgesagt werden, da bisher nicht entscheidbar ist, in welcher Weise die überschüssige Phosphorsäure am Aufbau dieser Verbindungen beteiligt ist. Infolge der Isolierung aus wässrigem Medium scheidet nämlich die Annahme aus, daß es sich um eine niedrig kondensierte Polyvanadatophosphorsäure mit einem Verhältnis V:P von 2 : 3 handeln könnte.

G.Jander, K.F.Jahr und H.Witzmann [8] erhielten bei ihren Untersuchungen über die in phosphathaltigen Vanadat(V)-lösungen existierenden Ionen aus stärker saurer (pH < 1), reichlich phosphathaltiger Lösung grünlichgelbe Kristalle der Zusammensetzung $V_2O_5 \cdot P_2O_5$. W.Lederer [49] hat festgestellt, daß die unter gleichen Bedingungen nach 10 bis 14 Tagen auskristallisierende Substanz nach dem Trocknen im Exsikkator über Phosphorpentoxid zunächst noch 2,5 Mole Wasser enthielt. Nach weiterem Trocknen (7 Wochen) über

Phosphorpentoxid im Vakuum war der Wassergehalt der resultierenden Verbindung, 1 $V_2O_5 \cdot 1\ P_2O_5 \cdot 1{,}2\ H_2O$, geringer, als der Formel



entspricht, so daß in Analogie zu den eigenen Beobachtungen (Seite 61/62) Vernetzung der OH-Gruppen benachbarter Ketten angenommen werden muß. Somit scheint auch die Annahme berechtigt, daß die wasserfreie Verbindung $V_2O_5 \cdot P_2O_5$ das Endprodukt dieser Vernetzungsreaktion darstellt, und daß die von den Autoren vorgeschlagene Formel $VOPO_4$ nur die kleinste Einheit der hochkondensierten Struktur IX bildet.



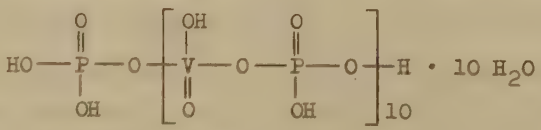
IX

Nähere Angaben über die Abgabe des in derartigen Verbindungen enthaltenen Wassers liefert die von G.B.Seifer und L.V.Tananaev [12] durchgeführte thermogravimetrische Untersuchung eines Produktes der Zusammensetzung $VOPO_4 \cdot 2\ H_2O \cdot 0{,}1\ H_3PO_4$, das durch Lösen von Vanadin(V)-oxid in geschmolzener kristallisierter Phosphorsäure und Waschen mit Wasser, Äthanol und Aceton erhalten wurde. Danach werden im Temperaturbereich von 120° bis 180° 2,05 Mole und bis 240° 0,1 Mol Wasser, das der Phosphor-

säure zugeordnet wird, abgegeben. Eine 0,06 m orangerote wässrige Lösung (pH ~3) dieser Verbindung reagiert mit Ba^{2+}-, Pb^{2+}- und Ag^{+}-Kationen unter Bildung verschieden gefärbter Niederschläge, wogegen bei Gegenwart von Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+} und Cu^{2+} keine Reaktion eintritt. Über ähnliche Beobachtungen an den wässrigen Lösungen von "Luteo"-Salzen wurde bereits von C.Friedheim [5, 50] berichtet.

Eine durch diese Beobachtung angeregte Untersuchung an einer ebenfalls orangeroten wässrigen Lösung (pH ~3) der in Tabelle 3 (Seite 28) beschriebenen Verbindung verlief völlig analog. Während bei Zugabe von Ag^{+}-Ionen ein orangeroter, jedoch nicht einheitlicher und beim Waschen mit Wasser zersetzlicher Niederschlag erhalten wurde, führte die Zugabe von Zn^{2+}-Ionen zu keiner Niederschlagsbildung.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß Seifer und Tananaev ihre Verbindung unter Wasserausschluß dargestellt haben, kann angenommen werden, daß sie eine Polyvanadatophosphorsäure mit einer Identitätsperiode n = 10 darstellt:



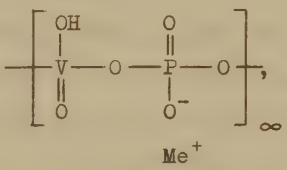
Sowohl die angegebenen Analysenwerte von 24,13 % V und 16,06 % P (V theoret. 24,53 %; P theoret. 16,40 %) als auch der beschriebene thermische Abbau sprechen für diese Deutung. Dann würden bei 120 - 180° insgesamt 20,5 Mole

Wasser, nämlich das Kristallwasser (10 Mole) und das aus der Vernetzung der OH-Gruppen stammende Wasser (10,5 Mole) abgegeben werden, wogegen das bei 240° freiwerdende 1 Mol Wasser aus der Kondensationsreaktion der beiden endständigen OH-Gruppen unter Kettenverlängerung resultiert. Diese Interpretation des thermischen Abbaus müßte jedoch durch gezielte differentialthermoanalytische und thermogravimetrische Messungen an ähnlich gebauten Verbindungen weiter unterstützt werden.

Zusammenfassend kann zunächst festgestellt werden, daß praktisch alle Ergebnisse der unter verschiedenen Aspekten durchgeführten Untersuchungen über die Natur der alkalifreien, mehr oder weniger wasserhaltigen Verbindungen $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot x\ H_2O$ mit den in dieser Arbeit entwickelten Vorstellungen über die Struktur dieser Verbindungen in Einklang stehen. Im Gegensatz zu der von C.Friedheim [5] vorgeschlagenen und auch in neuerer Zeit vorherrschenden Auffassung, daß diese Verbindungen salzartige Oxovanadin(V)-phosphate, z.B. $\left[VO_2\right]\left[H_2PO_4\right]$, seien, liefert die neue Deutung dieser Verbindungen als hochkondensierte Vanadatophosphorsäuren eine bessere Erklärung für ihr kompliziertes Verhalten gegenüber Wasser, in dem sie sich zunächst auflösen, um anschließend wieder auszufallen.

Der von C.Friedheim [5] mitgeteilte Befund, daß beim Versetzen wässriger Lösungen der Verbindungen $V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot x\ H_2O$ mit wenig NH_3 gelbe kristallisierte Bodenkörper der Zusammensetzung $(NH_4)_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot x\ H_2O$ erhältlich waren,

schien seine Deutung der Salze als Doppelsalze $NH_4^+[VO_2]^+[HPO_4]^{2-}$ zu bestätigen. Salze der allgemeinen Zusammensetzung $Me_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot x\ H_2O$ (Me = NH_4 und K) entstehen auch beim Einengen reichlich phosphathaltiger saurer (pH~3) Lösungen von Alkalivanadaten in Form von gelben bis gelbgrünen Kristallen [5, 49, 50]. Ihre Eigenschaften entsprechen weitgehend denen der alkalifreien Verbindungen. Sie sind aber selbstverständlich mit genau derselben Berechtigung als Salze von langkettigen Vanadatophosphorsäuren formulierbar:



und diese Formulierung wird der Tatsache, daß diese Salze stets Wasser enthalten und daß sie sich nur schwer und vor allem relativ langsam in Wasser auflösen, noch besser gerecht.

Die aus wässriger Lösung auskristallisierenden hochkondensierten Luteovanadatophosphorsäuren stehen offensichtlich in naher Beziehung zu den "Luteo"-Verbindungen $V_2O_5 \cdot As_2O_5 \cdot x\ H_2O$ und $V_2O_5 \cdot J_2O_5 \cdot x\ H_2O$, die von C.Friedheim [7] und A.Rosenheim [6] sowie auch von A.Ditte [4] ebenfalls durch Eintragen von Vanadin(V)-oxid in die siedenden Lösungen von Arsensäure und Jodsäure in Gestalt von gelben bis goldgelben Kristallen erhalten werden. Es ist daher anzunehmen, daß auch diese Verbindungen hochkondensierte Pro-

dukte darstellen, nämlich Polyvanadatoarsensäuren bzw. Polyvanadatojodsäuren. Bereits bekannte Analoga der hier behandelten Polyvanadatophosphorsäuren vom Typ der "Luteo"-Verbindungen und der vermuteten Polyvanadatoarsensäuren bzw. -jodsäuren sind die von E.Thilo [11] dargestellten Alkalisalze der Polyarsenatophosphorsäuren.

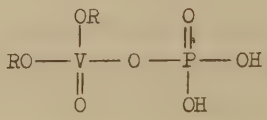
VIII. Zusammenfassung

Zur Klärung der Frage nach dem Bildungsmechanismus und der Struktur der aus sauren, reichlich phosphathaltigen wässrigen Lösungen auskristallisierenden sog. "Luteovanadinsäurephosphorsäuren und -phosphate" wurde das von K.F.Jahr und J.Fuchs entwickelte Verfahren der Metallalkoxidhydrolyse [13] angewandt. Es wurde gefunden, daß diese zunächst an Hydrolysereaktionen in Gegenwart von Anhydrobasen erprobte Methode [14, 15, 16] auch zur Untersuchung der Umsetzung amphoterer Metallalkoxide in Gegenwart von Säuren anwendbar ist.

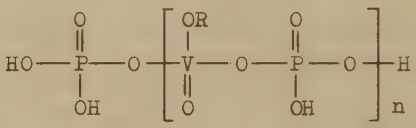
In diesem Falle können, wie an der Reaktion von Orthovanadin(V)-säure-tert.-butylester mit Orthophosphorsäure in wasserfreien organischen Lösungsmitteln gezeigt wird, die OH-Gruppen der Säure bei der solvolytischen Aufspaltung der Esterbindungen die Funktion des Wassers übernehmen. Da durch das Fehlen des Wassers das Reaktionsgeschehen übersichtlicher und weitgehend festgelegt ist, konnte unter Berücksichtigung der Zusammensetzung der ausgefällten Produkte der Bildungsmechanismus dieser Verbindungen auf-

geklärt werden.

Zunächst erfolgt eine wechselseitige Umsetzung der endständigen OH- und OR-Gruppe des primär gebildeten



mit je einem weiteren Orthovanadinsäureester- und Orthophosphorsäuremolekül. Aufgrund der auch weiterhin bevorzugten Umsetzung der jeweils endständigen $VO(OR)_2$- bzw. $PO(OH)_2$-Gruppe mit je einem Phosphorsäure- bzw. Vanadinsäureestermolekül resultiert demnach ein alternierender Kettenmechanismus, der, wenn die Phosphorsäure überwiegt, zu Verbindungen vom Typ A führt:



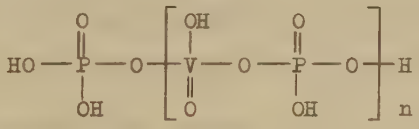
Verbindungsreihe A

Aus der Zusammensetzung (Atomverhältnis V:P) der in reproduzierbarer Weise erhältlichen Produkte folgte, daß der fortschreitende Aufbau der Kette abbricht, wenn das Teilchen eine Kettenlänge erreicht hat, mit der es in dem verwendeten Lösungsmittel unlöslich wird.

Durch die Verwendung verschiedenartiger organischer Lösungsmittel (Dioxan, Essigester, Eisessig und Äthanol) konnte ein Zusammenhang zwischen der Identitätsperiode n der jeweils abgeschiedenen Verbindungen und der Wasserähnlichkeit

des Lösungsmittels festgestellt werden. Danach nimmt n mit zunehmender Wasserähnlichkeit des Reaktionsmediums zu.

Wird dem organischen Lösungsmittel W a s s e r zugesetzt, so erfolgt einerseits Austausch der OR- gegen OH-Gruppen, andererseits Kettenverlängerung. Wassergehalte von ~ 1 % bewirken Kettenverlängerung um 1 bis 2 Identitätsperioden. Aus rein wässrigem Medium (20% H_3PO_4) kristallisiert ebenfalls ein gelbes Produkt, das als Endglied der in Gegenwart von Wasser gebildeten Verbindungsreihe B zu gelten hat:



Verbindungsreihe B

Sowohl die Verbindungen der Reihe A wie die der Reihe B enthalten nach ihrer Isolierung noch Lösungsmittel. Es gelang jedoch, einige Verbindungen der Reihe B völlig vom anhängenden Lösungsmittel zu befreien. Die gefundenen Analysenwerte (% V, % P) entsprachen jeweils genau den Zahlen, die unter Zugrundelegung der angenommenen Kettenstruktur und der aus dem Atomverhältnis V:P folgenden Anzahl der Identitätsperioden errechnet waren.

Einen Überblick über die unter den verschiedenen Bedingungen isolierten gelben kettenförmigen Polyvanadatophosphorsäuren, die sich durch die Anzahl der Identitätsperioden n unterscheiden, vermittelt Tabelle 16:

wasserfreies bzw. wasserhaltiges Lösungsmittel	Identitätsperiode n	
	Reihe A	Reihe B
Dioxan	3	5
Essigester	3	4 bzw.5
Eisessig	6	8
Äthanol	-	∞
Wasser	-	∞

Tabelle 16

Der Vorgang der Auflösung der n i e d r i g kondensierten Polyvanadatophosphorsäuren in w e n i g Wasser führt nach dem Abbau eines Teiles der Produkte (hydrolytische Aufspaltung der —V(OH)(=O)—O—P(=O)(OH)— -Bindung) zum Aufbau der in Wasser schwerlöslichen Verbindungen mit $n = \infty$.

Einen Hinweis auf die hochpolymere, kettenförmige Struktur der Polyvanadatophosphate mit $n = \infty$ liefert die beim Auflösen dieser Produkte in Wasser beobachtete Strömungsanisotropie, die unmittelbar nach Beginn des Lösungsprozesses auftritt. Die Intensität der Schlierenbildung entspricht der eines gut ausgebildeten Seifensoles, das ebenfalls langgestreckte, fadenförmige Teilchen enthält. Das Vorliegen von Teilchen kolloider Größenordnung läßt sich außerdem an dem während des Lösungsprozesses erhältlichen Tyndallkegel erkennen, dessen Intensität in verdünnter Lösung in Abhängigkeit von der Zeit, d.h. mit fortschreitendem Abbau abnimmt.

Es wird erkannt, daß die unter der Bezeichnung "Luteovanadinsäurephosphorsäure" schon lange bekannte Verbindung

$V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot x\ H_2O$ mit der hier beschriebenen Verbindung des Typs B ($n = \infty$) identisch ist und daß die "Luteovanadinsäurephosphate" $Me_2O \cdot V_2O_5 \cdot P_2O_5 \cdot x\ H_2O$ (Me = K^+ und NH_4^+) Salze dieser hochmolekularen Heteropolysäuren mit Kettenstruktur darstellen. Ihre Deutung als Doppelsalze vom Typ $Me^+[VO_2]^+[HPO_4]^{2-} \cdot x\ H_2O$ ist aufgrund der hier beschriebenen Beobachtungen nicht mehr möglich.

IX. Literaturverzeichnis

1) K.F.JAHR, J.FUCHS und F.PREUSS, Ber.dtsch.chem.Ges. 96 (1963), 556

2) J.J.BERZELIUS, Lehrbuch, V. Auflage, III, 1057

3) W.GIBBS, Proc.Amer.Acad. 21 (1885), 50

4) A.DITTE, C.R.hebd. Seances Acad.Sci. 102 (1886), 757, 1019

5) C.FRIEDHEIM, Ber.dtsch.chem.Ges. 23 (1890), 1530

6) A.ROSENHEIM und K.H.YANG, Z.anorg.allg.Chem. 129 (1923), 181

7) C.FRIEDHEIM, Ber.dtsch.chem.Ges. 23 (1890), 2600

8) G.JANDER, K.F.JAHR und H.WITZMANN, Z.anorg.allg.Chem. 217 (1934), 65

9) R.U.RUSSEL, J.E.SALMON und H.R.TIETZE, J.chem.Soc. (London) 1961, 3211

10) S.OHASHI und T.MATSUMURA, Bul.chem.Soc.Japan 35 (1962), 501

11) E.THILO und L.KOLDITZ, Z.anorg.allg.Chem. 278 (1955), 122

12) G.B.SEIFER und L.V.TANANAEV, Russ.J.of inorg.Chem. 8 (1963) 521

13) K.F.JAHR und J.FUCHS, Ber.dtsch.chem.Ges. 96 (1963), 2457

14) J.FUCHS und K.F.JAHR, Ber.dtsch.chem.Ges. 96 (1963), 2460

15) A.NEBELUNG, Diplomarbeit, Freie Univ.Berlin 1962

16) J.FUCHS, K.F.JAHR und G.HELLER, Ber.dtsch.chem.Ges. 96 (1963) 2472

17) G.JANDER und K.F.JAHR, Z.anorg.allg.Chem. 212 (1933) 1

18) C.D.CORYELL und D.M.YOST, J.Amer.chem.Soc. 55 (1933), 1909

19) J.E.CARPENTER, J.Amer.chem.Soc. 56 (1934), 1847

20) H.T.S.BRITTON und G.WELFORD, J.chem.Soc. (London) 1940, 895

21) M.J.LASALLE und J.W.COBBLE, J.physic.Chem. 59 (1955) 519

22) J.B.RAMSEY, E.L.COLICHMAN und L.C.PACK, J.Amer.chem.Soc. 68 (1945), 1695

23) J.MEYER und A.PAWLETTA, Z.physik.Chem. 125 (1927), 49

24) D.C.BRADLEY, Progress in inorg.Chem. 2 (1960), 303

25) A.SIMON und G.SCHULZE, Z.anorg.allg.Chem. 242 (1939), 313

26) G.WEBER und G.B.KING, Inorg.Syntheses 1 (1939), 101

27) E.THILO und R.SAUER, J.prakt.Chem. (4), 4 (1957), 324

28) W.PRANDTL und L.HESS, Z.anorg.allg.Chem. 82 (1913), 103

29) B.HELFERICH und U.BAUMANN, Ber.dtsch.chem.Ges. 85 (1952), 461

30) K.F.JAHR und J.FUCHS, Z.analyt.Chem. 176 (1960), 269

31) J.FUCHS, Dissertation, Freie Univ.Berlin (1960)

32) J.KNOP und O.KUBELKOVA-KNOPOVA, Z.analyt.Chem. 122 (1941), 183

33) H.LUX, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, München, Verlag von J.F.Bergmann (1959), 61

34) G.WOHLLEBEN, Angew.Chem. 67 (1955), 741

35) E.EBERIUS, Wasserbestimmung mit Karl-Fischer-Lösung, Weinheim, Verlag Chemie (1958)

36) N.F.HALL und H.H.VOGE, J.Amer.chem.Soc. 55 (1933), 239

37) A.HANTZSCH und W.LANGBEIN, Z.anorg.allg.Chem. 204 (1932), 193

38) J.D.BERNAL und H.D.MEGAW, Proc.Roy.Soc. (London) 151 (1935), 384

39) A.SIMON und M.WEIST, Z.anorg.allg.Chem. 268 (1952), 301

40) P.WALDEN, Z.physik.Chem. 55 (1906), 683

41) J.D'ANS und E.LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin-Göttigen-Heidelberg, Springerverlag (1949)

42) U.P.STRAUSS und J.W.DAY, J.Amer.chem.Soc. 81 (1959), 79

43) K.H.JOST, H.WORZALA und E.THILO, Z.anorg.allg.Chem. 325 (1963), 98

44) E.THILO und I.PLAETSCHKE, Z.anorg.allg.Chem. 260 (1949), 315

45) W.PRANDTL, Ber.dtsch.chem.Ges. 38 (1905), 657

46) G.CANNERI, Gazz.chem.ital. 58 (1928), 6

47) J.LUKACS, C.STRUSIEVICI und C.LITEANU, Z.anorg.allg. Chem. 326 (1964), 331

48) E.THILO und I.PLAETSCHKE, Z.anorg.allg.Chem. 326 (1964), 331

49) W.LEDERER, Diplomarbeit, Freie Univ.Berlin 1962

50) C.FRIEDHEIM, Z.anorg.allg.Chem. 5 (1894), 449

Lebenslauf

Am 22. April 1934 wurde ich, Uwe Skurnia, Sohn des Bibliotheksrats Fritz Skurnia, in Berlin-Steglitz geboren. Von 1940 bis 1946 besuchte ich die Volksschulen in Berlin-Siemensstadt, Hohenbellin bei Genthin und Etzenborn bei Göttingen. 1946 wurde ich in die 2. Klasse des Staatlichen Gymnasiums in Duderstadt aufgenommen. Dort legte ich im April 1954 die Reifeprüfung ab.

Im Wintersemester 1954/55 wurde ich an der Freien Universität Berlin immatrikuliert. Die Vorprüfung zur Diplomprüfung bestand ich im Wintersemester 1957/58 und die Diplomprüfung im Sommersemester 1960, nachdem ich eine Diplomarbeit über Wassergehaltsbestimmungen in organischen Lösungsmitteln unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. K.F.Jahr angefertigt hatte. Seit Oktober 1960 arbeite ich an der vorliegenden Dissertation.

Vom Dezember 1957 bis zum August 1962 war ich als studentische Hilfskraft und anschließend als wissenschaftlicher Hilfsassistent am Anorganisch-Chemischen Institut angestellt. Im September 1962 wurde ich zum wissenschaftlichen Assistenten ernannt.

Meine akademischen Lehrer auf dem Gebiet der Mathematik, Physik, Mineralogie und Geologie waren die Herren Professoren Zierep, Lassen, Mehnert und Richter. Meine physikalisch-, organisch- und anorganisch-chemische Ausbildung erhielt ich bei den Herren Professoren Stranski, Plieth, Lautsch, Manecke, Broser, Jander, Schenk, Reuter und insbesondere bei Herrn Professor Jahr.